Chemische Untersuchungen Schweizerischer Bronzefunde der Latène-Zeit.

Untersuchungen vorgeschichtlicher Eisenfunde.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

Stanisław Krzyżankiewicz.

aus Posen.

Posen 1909.

Druck der Verlagsbuchdruckerei von Gebrüder Winiewicz.

Chemische Untersuchungen Schweizerischer Bronzefunde der Latène-Zeit.

Untersuchungen vorgeschichtlicher Eisenfunde.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

Stanisław Krzyżankiewicz

aus Posen.

ACAD. BIBL.

Posen 1909.

Druck der Verlagsbuchdruckerei von Gebrüder Winiewicz.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *R. Nietzki.*

Basel, den 28. Juni 1909.

Prof. A. Hagenbach,
Dekan.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0080

Chemische Untersuchungen

Schweizerischer Bronzefunde

der Latène-Zeit.

Wenn es auch nicht an Analysen vorgeschichtlicher Metallfunde gebricht, so leiden sie doch an dem Uebelstande, dass sie in einzelnen Abhandlungen in chemischen, archaeologischen und ethnologischen Zeitschriften zerstreut sind. Oftmals sind ohne jede Rücksicht auf ihren Ursprung Fundstücke aus den verschiedensten Ländern und Epochen, wie sie gerade der Zufall dem Chemiker in die Hände gespielt hat, analysiert und gemeinsam veröffentlicht worden. Eine Monographie einer einzelnen Epoche gibt es unseres Wissens bisher nicht Das, was in archaeologischer Beziehung für die Hallstattperiode von Sacken's, was für die schweizer La Tène-Zeit Vouga's und Wiedmer's Werke bedeuten: ein zusammenfassendes Studium über chemische Untersuchungen einer bestimmten, räumlich und zeitlich begrenzten Epoche, das fehlt – wenn man von Kröhnkes Arbeit absieht – bisher in der chemischen Literatur. Daran leidet in erster Linie die Kenntnis der Geschichte der chemischen Technologie, von deren erster Blütezeit die stellenweise kunstvollen Metallfunde beredtes Zeugnis ablegen; dann aber auch die Archaeologie.

Der Archaeologe kann nur gestützt auf chemische Analysen ein sicheres Urteil über das Material abgeben. Ohne Hülfe des Chemikers wird er sich oft im Labyrinth der Funde nicht zurecht finden können; er wird versuchen, die Lücken seines Wissens durch Hypothesen auszufüllen, und wird Theorien bilden, von deren Unrichtigkeit ihn eine chemische Analyse viel rascher überzeugen würde, als die Argumente seiner Gegner. Das Äussere der Fundstücke gibt so oft zu trügerischen Schlüssen Anlass, dass der Archaeologe es niemals versäumen sollte, über die chemische Beschaffenheit des Körpers den Chemiker zu Rate zu ziehen.[1])

Als erster hat wohl *Klaproth* im Jahre 1807 seine Aufmerkseit der Analyse von Bronzegegenständen zugewandt, indem er einige Fundstücke – unter anderen solche aus der Sammlung der grossen Freimaurerloge „zu den drei Weltkugeln" in Berlin chemisch untersuchte.[2]) Volle 20 Jahre später publizierten dr. *L. Hühnefeld* und *Ferdinand Picht*[3]) eine Anzahl von ihnen gemachter Analysen.

---

[1]) Ernest Chantre schreibt in seinem L'âge du bronze: „Pour ce genre d' études, les recherches des érudits les plus laborieux restent impuissantes si elles ne s' unissent pas à celles des naturalistes" und Chassaigne, der auf diesen Ausspruch zurückkommt, fügt hinzu: „et des chimistes". –

Es sei ferner auf die Worte des dr. P. Broca, sowie die von Emil Caraillac während des internationalen Kongresses für Anthrophologie und Archaeologie vom Jahre 1867 hingewiesen. Beide Archaeologen beklagen den Mangel an brauchbaren Analysen.

[2]) siehe Gehlens Journal für Chemie IV. Heft 13 Nr. 15 und Scherers Journal VI.

[3]) Dr. L. Hühnefeld und Ferd. Picht: Rügens metallische Denkmäler der Vorzeit, vorzugsweise chemisch bearbeitet. Leipzig 1827.

Naturgemäss dürfen diese Untersuchungen – dem damaligen Stande der analytischen Chemie entsprechend – nicht auf Exaktheit Anspruch erheben.

Im Jahre 1835 veranlasste die „kgl. Gesellschaft für nordische Altertumsfunde zu Kopenhagen" den Altmeister der Chemie, *Berzelius* mehrere Funde aus dem eigentlichen Bronzealter chemisch zu untersuchen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen[1]) war die Bestätigung der von früheren Analytikern festgestellten Tatsache, dass die nordischen Bronzen im wesentlichen eine Legierung von Kupfer und Zinn darstellen.

Kurz nach Berzelius hat *Goebel* in Dorpat, angeregt durch die antiquarischen Untersuchungen von Kruse, eine Anzahl von Bronzen, – hauptsächlich aus den russischen Ostseeprovinzen – näher untersucht.

Mit weiteren chemischen Untersuchungen vorgeschichtlicher Metallfunde sind die Namen zahlreicher Chemiker verknüpft. *Fellenberg*[2]) allein hat in fünf Jahre langer Forscherarbeit die Resultate von 200 von ihm gemachten Analysen veröffentlicht.

Wenn trotzdem eine verhätnismässig geringe Anzahl brauchbarer Analysen vorliegt, so tragen Schuld daran weniger die Schwierigkeiten, die eine vollständige Analyse dem Chemiker bietet, auch nicht die mangelhaften

---

[1]) Mémoires de la société royale des antiquaires du nord 1838/9 p. 357.

[2]) Fellenberg in den Mitteilungen der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Basel zu Bern 1860—1865. (Berner Mitteilungen).

Kenntnisse der Chemie vor einigen Dezennien, als vielmehr der Umstand, dass es noch heutzutage nicht an Archaeologen fehlt, die den Wert chemischer Untersuchungen nicht zu würdigen wissen und dem Chemiker unbrauchbares Material zur Verfügung stellen.

Die in nachfolgenden Blättern besprochenen Bronzeobjekte gehören – mit einer Ausnahme (Nr. 6) – der La-Tène-Zeit an, die nach Tischler für die Schweiz in die Zeit von 400 – 58 v. Chr. fällt und von der sie verdrängenden Eisenperiode abgelöst wurde.

Die Archaeologie hat lange Zeit hindurch das Bronzealter als unmittelbaren Nachfolger der Steinzeit angesehen, da die älteren Analysen fast durchweg nur Legierungen von Kupfer mit Zinn – also Bronze – als Hauptbestandteil der untersuchten Objekte ergaben.

Nachdem man zunächst in Ungarn, später aber auch in Schweden und in der Schweiz eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Waffen und Werkzeugen aus fast reinem Kupfer zu Tage gefördert hatte, verschaffte sich die Ansicht immer mehr Geltung, dass zwischen der Stein- und der Bronzezeit eine Kulturstufe geherrscht haben müsse, in welcher die Verwendung von reinem Kupfer zu Waffen, Schmucksachen und Geräten üblich war. *Ferdinand Keller* war der Begründer dieser Hypothese, die er im Jahre 1863 aufstellte, nachdem bereits zwei Jahre vorher *Franz Kubingi* diese Ansicht geäussert hatte.[1])

[1]) nach Hampel, Neuere Studien über die Kupferzeit.

Wichtige Gründe sind es, denen die Hypothese Keller's ihre Anerkennung seitens einer ganzen Reihe namhafter Forscher verdankt. Zunächst ist es die immer grösser werdende Zahl der gefundenen Kupfergegenstände. Fast jedes Museum enthält eine Sammlung kupferfarbener Objekte, die der reinen Kupferzeit zugezählt werden. Wenn die Zahl der Kupfergegenstände auch lange nicht an die der Bronzefunde heranreicht, so erscheint sie immerhin gross genug, um die Existenz einer mit der Bronzezeit und der Steinzeit gleichberechtigten Kupferepoche als plausibel gelten zu lassen, zumal da die Umstände für die Erhaltung der Kupfersachen weit ungünstiger sind, als für die Objekte der Steinzeit[1]), und die Kupfergegenstände während der Bronzeperiode wohl auch zu Bronze verarbeitet wurden, so dass die Annahme nicht von der Hand zu weisen ist, dass die Zahl der hergestellten Kupfersachen bei weitem die Zahl der noch erhaltenen übertrifft. Vor allem aber wurde der Umstand für die Existenz einer Kupferzeit ins Feld geführt, dass es „ungereimt" sei, anzunehmen, dass der Urmensch, unmittelbar nach der Steinzeit — in der doch schon fertig vorhandenes Rohmaterial einer nur *mechanischen* Bearbeitung unterzogen wurde — plötzlich übergegangen wäre zur *chemischen* Verarbeitung zweier ganz genau definierter Metalle — von denen noch dazu das eine aus weiter Ferne geholt werden musste. —

Es traten aber bald Gegner der Hypothese des Kupferalters auf, die diese Argumente zu

[1]) M. Much. Die Kupferzeit in Europa und ihr Verhältnis zur Kultur der Indogermanen. Jena 1893.

entkräften suchten und die Existenz einer Kupferzeit verneinten. Es zeigte sich nämlich im Laufe der Zeit, dass die Kupferfunde garnicht so zahlreich sind, als ursprünglich angenommen wurde. Die mehr oder minder rote Farbe eines Gegenstandes ist kein hinreichender Beweis dafür, dass man es mit einem Kupferfund und nicht mit einer zinnarmen Legierung zu tun hat. Genauere chemische Untersuchungen ergaben, dass die Archaeologen, die ohne Hülfe des Chemikers arbeiteten, sich sehr oft durch diese Färbung verleiten liessen, Bronzen für Kupfergestände zu halten.[1]) *Much*[2]) führte 490 Funde als Kupfersachen auf. Die chemischen Untersuchungen, die an 72 von ihnen vorgenommen wurden, zeigten aber, dass man in 42 Fällen nicht, wie man fälschlich annahm, mit blossem Kupfer, sondern mit Bronze zu tun hatte. Noch ungünstiger für die Keller'sche Hypothese fiel die Untersuchung der von *Montelius* aufgeführten „Altsachen" Schwedens aus. Von 47 Funden aus der „Kupferzeit" wurden 27 analysiert. Nur 4 von ihnen erwiesen sich ganz zinnfrei!

Der Versuch Muchs und Montelius, zinnarme Bronzen zum Kupferalter zu rechnen, ist nicht recht stichhaltig. Weshalb sollte man die *bewusste* Mischung zweier Metalle, also eine Legierung (denn um eine *bewusste* Beimischung des Zinnes muss es sich handeln; wurde doch nur an vereinzelten Stellen des Kontinents zinnhaltiges Kupfer gegraben) für

[1]) Zuweilen wurde auch Eisen für Bronze oder Silber gehalten.

[2]) Much. Die Kupferzeit.

einfaches Kupfer halten? Nur der Theorie des Kupferalters zuliebe?

Montelius[1]) machte sogar den Versuch, eine stufenweise Steigerung des Zinngehalts festzustellen, indem er die Behauptung aufstellte, dass nach der reinen Kupferzeit anfänglich ein wenig Zinn – jedoch nicht mehr als 3% – dem Kupfer zugesetzt wurde; später wäre man zu einer Legierung übergegangen, bei der der Zinngehalt 7% nicht überstiegen habe.

Schliesslich hätte man die Wahrnehmung gemacht, dass ein Zinngehalt von 10% eine noch widerstandsfähigere Bronze ergebe. Der skandinavische Forscher glaubte zum Beweise seiner Theorie die verschiedenen Entwickelungsstufen, die die Form der Bronzegegenstände durchgemacht habe, heranziehen zu können, indem er angab, dass in den für die erste Periode der Bronzezeit charakteristischen Typen der Zinngehalt 3% nicht übersteige, während die am meisten ausgebildeten Formen, die der Blütezeit des Bronzealters angehören, die zinnreichsten wären.

Diese Hypothese wurde aber durch eine grosse Anzahl einwandfreier Analysen, die im Laufe der Zeit von namhaften Chemikern ausgeführt wurden, widerlegt. Diese Analysen zeigen, dass die primitive Form eines Gegenstandes kein Beweis eines geringen Zinngehalts ist, und dass umgekehrt zahlreiche Funde, die für die Blütezeit des Bronzealters typisch sind,

[1]) Montelius im Archiv für Anthropologie XXIII pag. 444.

weniger als 3% Zinn enthalten.[1]) Ja, es fehlt nicht an Formen, die die jüngste Bronzezeit kennzeichnen, die aber weniger als 1% Zinn enthalten, so dass man auf die Vermutung gekommen ist, dieser Zinngehalt wäre kein beabsichtigter, sondern stamme, ebenso wie Eisen, Nickel, Silber – teilweise auch Blei – von Verunreinigungen des verwendeten Kupfers her.

Dieser Ansicht scheint nach *Kröhnke* die Tatsache zu widersprechen, dass es nur in England zinnhaltige Kupfererze gibt. Da man aber in vorchristlicher Zeit kontinentale Kupferbergwerke ausbeutete, so ist die Annahme, der geringe Gehalt wäre kein beabsichtigter, hinfällig. Kröhnke, der sich mit dieser Frage befasst hat, ist zu der Ansicht gekommen, dass die zinnarmen Bronzen das Produkt vielfacher Umschmelzungen seien, bei denen der Zinngehalt stets reduziert werde.[2]) Versuche die er darüber anstellte, zeigen in der Tat, dass Bronze durch mehrmaliges Umschmelzen zinnärmer wird, indem sich das Zinn schneller als das Kupfer an der Luft oxydiert, in die Schlacke aufgenommen wird und so der Bronze verloren geht. An Wahrscheinlichkeit würde diese Annahme noch gewinnen, wenn man die mangelhaften metallurgischen Kenntnisse der Alten berücksichtigt und sich die primitiven Schmelzvorrichtungen der ersten Metallzeit vergegenwärtigt.

[1]) Kröhnke, Chemische Untersuchungen an vorgeschichtlichen Bronzen Schleswig-Holsteins. Kiel 1897.

[2]) Kröhnke ist nicht der erste, der diese Vermutung äusserte und diesbezügliche Untersuchungen anstellte; schon Dumas fand, dass durch sechsmaliges Umschmelzen der ursprüngliche Zinngehalt einer Bronze sich auf die Hälfte verringert.

Nach den Untersuchungen von Kröhnke büsst eine Bronze mit 10% Zinn

während der ersten Umschmelzung 0,19% Sn
„ „ zweiten „ 0,42% „
„ „ dritten „ 0,83% „
„ „ vierten „ 0,55% „

ein, so dass nach vier Umschmelzungen ihr Zinngehalt nur noch 8,01% beträgt. – Eine Bronze mit 5% Zinngehalt verlor nach demselben Analytiker durch vier Umschmelzungen 1,52% Zinn, und eine zweiprozentige Legierung 1,5% Zinn.

Der Zinnverlusst ist demnach kein unbeträchtlicher. Trotzdem scheinen uns doch gewichtige Gründe gegen diese Hypothese zu sprechen. Man vergegenwärtige sich doch nur den hohen Wert, den eine Bronzelegierung in der vorgeschichtlichen Zeit repräsentierte, und bedenke, mit welcher Sorgfalt daher von den Besitzern die einzelnen Bronzegegenstände behandelt wurden! Leider sind uns keine näheren Angaben über die Lebensweise der Ureinwohner Mitteleuropas erhalten, aber man geht nicht fehl, wenn man die Griechen zum Vergleiche heranzieht. Wie oft spricht da Homer von den glänzenden Rüstungen, den blanken Schilden der Achäer – doch wohl ein deutlicher Beweis dafür, welche Sorgfalt seine Helden ihrem Rüstzeug angedeihen liessen. Wir dürfen wohl ohne weiteres annehmen, dass die Ureinwohner Mitteleuropas nicht minder grossen Wert auf die Erhaltung ihrer Metallsachen legten; fehlt es doch bei Tacitus und Caesar nicht an Stellen, die davon Zeugnis ablegen könnten. Daher lag doch

wohl kein ersichtlicher Grund vor, eine Legierung einem Schmiede oder Erzgiesser zu übergeben, um sich einen anderen Gebrauchsgegenstand daraus anfertigen zu lassen von vielleicht unbekannter Form und Zusammensetzung. Man bedenke doch, mit welcher Pietät selbst heute noch Zinnsachen, Silberbestecke und dergleichen ererbte Gegenstände trotz der unscheinbaren Form, die solche Metallsachen mit der Zeit angenommen haben, behandelt werden. Dabei ist die heutige Technik ungleich entwickelter, die Kosten einer Umschmelzung minimal, die Befürchtung eines Betruges seitens des Metallarbeiters doch wohl etwas kleiner als vor 2000 Jahren! Wenn man aber annimmt, das die einzelnen Gebrauchsgegenstände nicht vererbt, sondern mit dem jedesmaligen Besitzer bestattet wurden, so liegt erst recht kein Anlass vor, die Bronzen, die doch wetterfest und beständig waren — von einzelnen zerbrochenen Gegenständen abgesehen — umzuschmelzen. Und selbst wenn ein Krieger in ruhigen Zeiten aus seiner Streitaxt einen Schmuck für seine Auserwählte hat giessen lassen oder eine Schöne ihre Kostbarkeiten dazu hergegeben haben sollte, um daraus eine Waffe schmieden zu lassen, so können das nur vereinzelte Fälle gewesen sein, die in keinem Verhältnis stehen zu der Menge der zinnarmen Bronzefunde. Es müssten dann auch die ausgebildetsten Formen der späteren Zeit des Bronzezeitalters die zinnärmsten sein, was aber keineswegs der Fall ist. Die Tatsache, die Kröhnke noch hätte anführen können, dass Museen öfters zusam-

mengeschmolzene Metallklumpen[1]) aufbewahren, an denen noch die verschiedenen Bronzegegenstände erkennbar sind, spricht nicht zu Gunsten der Hypothese der Umschmelzungen, da diese Klumpen — wenn sie mit Absicht geschmolzen wären — sicherlich eine andere Gestalt angenommen hätten. In ihrer gegenwärtigen, nur teilweise zasammengeschmolzenen Form zeugen solche Funde nur davon, dass sie einen Familienschatz gebildet hatten, der, sorgfältig aufbewahrt, das Opfer einer Feuersbrunst geworden ist, wofür noch der Umstand spricht, dass sie oftmals auf dem Grunde von Seen, zwischen vermoderten Pfahlbautenresten und verkohltem Hausgerät gefunden wurden. Wohl werden zuweilen Umschmelzungen vorgekommen sein und zwar bei Fehlgüssen, die jedenfalls bei dem primitiven Verfahren der Alten etwas alltägliches waren; aber es ist kaum anzunehmen, dass der Guss mehrere Male hintereinander misslang; und wenn dieser Fall eintrat, so werden wohl die Metallurgen zum neuen Gusse etwas Zinn — unter Umständen auch Blei — zugesetzt haben, da ihnen doch der Einfluss solcher Zusätze auf die Leichtflüssigkeit der Legierung wohl bekannt war.

Wir dürfen daher Kröhnkes Hypothese der Umschmelzungen verwerfen und müssen uns auf andere Weise den auffallend geringen Zinngehalt mancher Bronzen zu erklären suchen. Es muss zu diesem Zwecke zunächst eine Reihe anderer wichtiger Fragen beantwortet

---

[1]) Das Basler Museum enthält einen solchen Bronzeklumpen.

werden, die in engem Zusammenhang mit dem Problem des Zinngehalts stehen und bisher einer Erledigung harren.

So ist die Frage, ob die Alten die rohen Kupfer- und Zinnerze ohne vorherige Verhüttung durch *direktes Zusammenschmelzen* zu Bronze verarbeitet oder zuerst die einzelnen Metalle dargestellt haben, bisher nicht gelöst. Für die Annahme, dass man Kupfererze mit dem Zinnerz verschmolzen hätte, dürfte die Tatsache ins Feld geführt werden, dass die bisher veröffentlichten Analysen eine grosse Mannigfaltigkeit im Prozentgehalt dieser beiden Hauptbestandteile ergeben haben, die darin eine Erklärung fände, dass man es bei der gemeinsamen Verhüttung beider Erze nicht in der Hand hatte, beide Bestandteile genau abzuwägen, weshalb man den Zinngehalt nur ungenau regulieren konnte. In Wirklichkeit ist dieser Grund nicht stichhaltig; denn abgesehen davon, dass es sich immer nur um ganz kleine Gegenstände handelte, deren Gewicht selten 50 g. überstieg – das Abwägen auch des reinen Metalles in solchen Verhältnissen grosse Schwierigkeiten bietet – so hat auch heutzutage der Giesser, der nur reine Metalle verarbeitet, selbst bei grossen, zentnerschweren Objekten es ebensowenig in der Hand, den Guss nach Belieben zu regeln. Heute noch muss er den Giessofen mit 14 Teilen Zinn auf 100 Teile Kupfer beschicken, um eine Legierung von annähernd 11% Zinn zu erhalten, da ausser dem sich während des Schmelzens oxydierenden Zinn noch ein gewisser Prozentsatz dieses Metalls in den Formen abseigert als leichter schmelzbare

zinnreichere Legierung. Aber auch diese 11% Zinn sind in verschiedenen Teilen der Bronze verteilt. Um wirklich homogene Güsse zu erhalten, hilft man sich in der modernen Metallurgie damit, dass man der Bronze kleine Mengen Phosphor zusetzt, der die Zinn- und sonst entstehenden Oxyde reduziert und noch den Vorteil verschafft, dass die Bronze die Formen schön ausfüllt und wenig Gussfehler enthält. Diese Vorzüge einer Phosphorbronze haben die alten sicherlich nicht gekannt; solche metallurgischen Kenntnisse dürfen wir ihnen nach dem Ergebnis der veröffentlichten Analysen, die niemals Phosphor aufweiesn, nicht zumuten.[1])

Dagegen liegt wohl ein Beweis dafür, dass die Bronze nicht durch direktes Zusammenschmelzen der Erze entstanden ist,[2]) in der Tatsache, dass an verschiedenen Stellen ein Metalltropfen und unverarbeiteter Kupferregulus gefunden wurde, deren chemische Untersuchungen zeigten, dass das Metall vollständig zinnfrei ist. Der von *Hampel*[3]) erwähnte Gussklumpen, der Gussfladen von *Mahrersdorf*,[4]) das Kupfer aus der Gussstätte von Madriolo, der von *Fellenberg*[5]) analysierte Kupferregulus und eine grosse Reihe ähnlicher Funde (ihr

---

[1]) vergl. pag. 27.

[2]) Dadurch soll die Möglichkeit, dass die in Cornwall, wo sich in vielen Gängen Kupfer- und Zinnerze nebeneinander vorfinden, durch direkte Verhüttung der rohen Erze Bronze dargestellt wurde, nicht geleugnet werden; ja, es muss als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass diesem g meinsamen Vorkommen der beiden Komponenten in denselben Gesteinsadern die Bronze ihre Entstehung verdankt.

[3]) Hampel: Zeitschrift für Ethnologie XVIII. S. 84.

[4]) Körners Wiener Mitteilungen XXX. S. 70.

[5]) Analyse Nr. 12 siehe Fellenberg. Berner Mitteilungen 1869.

hohes Gewicht bürgt dafür, dass es sich nicht um später zusammengeschmolzene Gegenstände handelt) zeigen deutlich, dass man es hier mit einem Zwischenprodukt zu tun hat, das schon verhüttet, aber noch nicht mit Zinn vermischt war, – mithin, dass, die Alten zunächst die Metalle einzeln darstellten, um sie später von Fall zu Fall in bestimmten Verhältnissen miteinander zu verschmelzen.

Auch die Tatsache, dass Schwefel nur in Spuren[1]) in Bronzen nachgewiesen werden konnte, könnte als Beweis dafür herangezogen werden, dass die kiesigen Kupfererze einer vorherigen sorgfältigen Reinigung unterlagen, ehe sie dem Giesser übergeben wurden; der primitive Schmelzungsprozess der Alten wäre nicht imstande, den Schwefelgehalt der Erze bis auf Spuren zu entfernen.

Das Hauptargument aber für die Annahme einer vorherigen Verhüttung der einzelnen Erze scheint uns in dem hohen Wert, den das Metall in der Bronzezeit unzweifelhaft gehabt hat, zu liegen. Würde es doch noch heutzutage kaum ein Metallgiesser wagen, unverhüttete Erze miteinander zu schmelzen. Um so weniger wird es in prähistorischer Zeit der Erzgiesser unternommen haben, in Formen, die oft wahre Kunststücke der Kleinplastik gewesen sein müssen, Metall von unbekannter Zusammensetzung zu giessen und dadurch das Werk längerer Arbeit zu gefährden. Denn es unterliegt keinem Zweifel, dass für jeden neuen Guss eine neue Form nötig war, die

[1]) Nur bei Abwesenheit von Zinn wurde mehr als 0,5% Schwefel nachgewiesen.

erst mit sehr primitiven Werkzeugen geformt werden musste. Dafür zeugt die grosse Mannigfaltigkeit aller Arten von Metallfunden, die an ein und demselben Orte zu Tage gefördert wurden. Allerdings wurden auch Formen – speziell für Beile – aus Erz und Talgchloritschiefer[1]) gefunden, die mehrfach benutzt sein konnten, aber im allgemeinen muss man über den gewaltigen Formenreichtum staunen, der sogar bei ganz einfachen Lanzenspitzen, Celten und Beilen – ganz zu schweigen von den Fibeln[2]) – herrscht. Diese Variationen zeigen auch, dass die Schmiede und Erzgiesser keine blossen Handwerker, vielmehr Künstler gewesen sein müssen, die nur der Mangel an Beherrschung des Materials und dessen hoher Preis davon abhalten musste, ihre natürlichen Anlagen in grösseren Werken voll zur Geltung zu bringen.

Wenn es noch eines Beweises bedarf, dass die Kupfererze durch Verhütten reduziert wurden, ehe sie dem Schmiede oder Erzgiesser übergeben wurden, um mit Zinn legiert zu werden, so liefert ihn die Analogie mit den heute noch auf niedriger Kulturstufe stehenden Stämmen Afrikas. Auch diese behandeln den Verhüttungsprozess gesondert vom Schmelzprozess.

Die oben erwähnten Funde von unverarbeiteten Kupferfladen, sowie Reste von

---

[1]) Hackman Alfred: Die ältere Eisenzeit in Finnland. 1905.

[2]) Nach Sacken: Das Grabfeld von Hallstatt sind unter den Hallstätter Funden, die 50 Fibeln aufweisen, nicht zwei gleiche Exemplare gefunden worden. Die Bronzefibel Nr. 2 hat unter Hunderten von Fibeln desselben Typus, deren Abbildungen mit ihr verglichen wurden, keine zweite ganz gleiche aufzuweisen.

Schlacken, die an verschiedenen Stellen gefunden wurden, können noch eine andere viel umstrittene Frage beantworten, ob das *Fundland auch* als das *Herstellungsland* der Bronzegegenstände anzusehen sei.

Die Vermutung, dass die Bronzeindustrie ihren Sitz im Süden hatte, das nördliche Europa aber nur durch Handel, Kriege, Raubzüge und Tribute in den Besitz der metallenen Waffen und Schmuckgegenstände gelangte, ist ja nicht von der Hand zu weisen, da man in den Mittelmeerländern Bernsteinobjekte findet, die auf gegenseitigen Austausch von Waren zwischen nord- und südeuropäischen Völkern schliessen lassen.[1]) Ferner könnte man die slovakischen Drahtzieher,[2]) die noch heutzutage die nordöstlichen preussischen Provinzen mit allerlei Hausgeräten aus Draht und Blech versehen, und deren Spezialität im Ausbessern von zersprungenem Kochgeschirr besteht, als Epigonen jener Händler der Metallzeit ansehen. Aber dieselben Drahtzieher können auch Nachkommen der Erzgiesser und Schmiede sein, und ihre Wanderungen die Richtung anzeigen, in der von uralters her

---

[1]) Man braucht da aber nicht mit Pallmann. (Die Pfahlbauten und ihre Einwohner) den mitteleuropäischen Völkern einen so unerhörten Grad von Barbarei zuzuschreiben und anzunehmen, sie wären nicht imstande gewesen, die unentbehrlichsten Stein- und Thongeräte sich selbst anzufertigen, sondern hätten auch diese durch Handel bezogen.

[2]) Dieser Vergleich liegt nicht so fern, wie man im ersten Augenblick meinen sollte. Wie lange sich zuweilen Sitten und Gebräuche erhalten, davon zeugt der Schmuck zweier Bergvölker: Der mit Nägeln besetzte aus Leder bestehende Leibgurt der heutigen Tiroler, sowie die in den Karpathen bei Ungarn sowohl wie bei Polen sehr beliebten handgeschnitzten Griffe der Bergstöcke, die in Form von Streitäxten gearbeitet sind, haben ihren Prototyp in den Hallstätterfunden.

der Norden Europas mit Metallarbeitern versehen wurde, die dann an Ort und Stelle ihr Handwerk ausübten und auch die ansässige Bevölkerung in der Kunst der Metallbearbeitung unterwiesen. Wenn nun auch in nördlicheren Gegenden rohe Gussklumpen von Kupfer gefunden wurden, so ist diese Tatsache neben der hohen Zahl von Bronzefunden ein unzweideutiger Beleg dafür, dass die Metallindustrie immer mehr nach Norden vorgedrungen ist.

Die in diesen Blättern behandelten Funde scheinen noch aus einer Zeit zu stammen, wo die südschweizerischen Gegenden noch keine einheimische Metallindustrie besassen, vielmehr ihren Bedarf an Metallwaren durch etruskisches Produkt deckten. Wenigstens scheinen dies zahlreiche Bronzefunde von demselben Typus, wie ihn die Etrusker ausgebildet und über ganz Europa verbreitet hatten, zu beweisen. – Jedenfalls steht es heute ausser Frage, dass auch in der Schweiz eine Metallindustrie aufkam. Finden sich doch gerade in der Nähe schweizerischer Ansiedelungen Kupferbergwerke, die nachweislich in vorchristlicher Zeit ausgebeutet worden sind. Ferner sind mehrere Gussstättenfunde bekannt;[1]) auch Klumpen von verhüttetem Kupfer, die in Heustrich, Echallens, Maikirch u. s. w. aufgefunden worden sind, sind die handgreiflichsten Beweise einer inländischen Fabrikation. Schliesslich zeugt die Menge der in der Schweiz gefundenen Bronzeobjekte davon, dass sie einheimisches Produkt gewesen sein müssen, da die Erzeugnisse einer fremdartigen

[1]) Z. B. bei Burtigny, Echallens, Wulflingen.

Kultur auf die einheimische Industrie wenig einwirken, und man sich dann die grosse Menge der Funde nicht erklären könnte. — Dagegen muss die Beantwortung der Frage, inwieweit fremde oder einheimische Arbeiter bei der Herstellung der Bronzen beteiligt waren, der archaeologischen Forschung überlassen bleiben. Die *chemische* Beschaffenheit der Funde kann hierin keine Aufschlüsse geben.

Durch den Einwand, den hier der Archäologe machen würde, dass den Kupferfunden keine Zinnfunde[1]) entsprechen, die Verschmelzung beider Metalle also anderswo stattgefunden haben müsse, darf man sich nicht beirren lassen. Wenn man annimmt, Zinn wäre von auswärts, sei es von Lusitanien, Frankreich oder von den britischen Inseln importiert worden, so muss es im Preise viel höher gestanden haben als das einheimische Kupfer und wurde daher nur in kleinen Quantitäten aufbewahrt, zumal da ja auch der durchschnittliche Zinngehalt nur ein Zehntel des Kupfers betrug. Kleinere Zinnklümpchen können aber bei Ausgrabungen übersehen worden sein, um so mehr, wenn sie im Laufe der Zeit oxydiert wurden und eine unansehnliche Farbe angenommen haben, so dass sie leicht für Sand aufgefasst werden konnten. Nun bilden ja

---

[1]) Allerdings sind einige „Zinnstäbchen" vom Neuenburger- und Genfersee, ausserdem etliche Zierate aus England bekannt, und auch unter den Hallstätter Funden sind einige wenige Ringe und Spiralgewinde aus Zinn, aber dieses Zinn ist stark bleihaltig, und nur diesen Verunreinigungen verdankt es seine Erhaltung.

die Funde, die erst seit kaum einem Jahrhundert gesammelt und aufbewahrt werden, nur eine spärliche Nachlese von dem, was im Laufe zweier Jahrtausende bei der Bodenkultur der Gleichgültigkeit und Ignoranz des Finders zum Opfer fiel, und meist eingeschmolzen wurde. Aber trotzdem muss der völlige Mangel an Zinnfunden überraschen. Seine Erklärung findet er in dem merkwürdigen, erst in der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts näher untersuchten Verhalten des Zinns gegen niedrige Temperaturen. Selbst grosse Zinnbarren haben die Eigenschaft, schon bei geringer Kälte[1]) in eine enantiotrope Form überzugehen und in unansehnliches, graues glanzloses Pulver zu zerfallen. Diese Umwandlung kann schon bei – 20 Grad Celsius eintreten, durch niedrigere Temperatur wird sie begünstigt; ihr Optimum liegt bei – 48 Grad. In Gegenden mit stärkeren Winterfrösten ist es daher ausgeschlossen, das Metall vor dieser „Zinnpest" zu bewahren. Wenn die Archäologen bei Ausgrabungen auf graues Pulver ahnden würden, so würden wohl an alten Giessplätzen in der Nähe von Kupferklumpen zuweilen auch Reste von Zinnbarren zu finden sein, allerdings nur in Form des metallischen Pulvers – ein deutlicher Beweis, dass Fundland und Herstellungsland der Bronzen identisch sind, und ein neuer Beleg dafür, dass der Verschmelzung der Metalle eine sorgfältige Verhüttung der einzelnen Erze voranging. –

---

[1]) Nach Fritsche, der diesen Zustand als erster künstlich herbeigeführt hat, bei — 35 Grad C.

Oft ist von Archäologen und Chemikern die Frage erörtert worden, ob die schwankenden *Gewichtsverhältnisse* von Kupfer und Zinn *beabsichtigt* oder ob eine Absicht nicht vorgelegen habe, sie vielmehr nur ein Werk des Zufalls seien. Diese Frage ist zumeist in bejahendem Sinne beantwortet worden. Es wurde hervorgehoben, dass die gegossenen Gegenstände mehr Zinn enthalten als die geschmiedeten, dass Waffen zinnärmer seien als Schmucksachen u. s. w.

Um die Frage noch einmal einer Prüfung zu unterziehen und weitere Schlüsse aus dem gesammelten Zahlenmaterial ableiten zu können, wurden aus der fast unübersehbaren Reihe von bis heute veröffentlichten Analysen vorgeschichtlicher Funde 500 zum Vergleiche herangezogen, deren Resultate sich in den Abhandlungen der in den Fussnoten zitierten Autoren finden. – Bei der Auswahl kam der grössere oder geringere Zinngehalt garnicht in Betracht. Massgebend für die Wahl waren einzig und allein folgende Umstände: Es durfte kein namhafter – 1% übersteigender – Zinkgehalt vorhanden sein; es sollen also nur reine Bronzen und Kupfersachen verglichen werden, und zwar nur einwandfreie Exemplare, deren Fundort und Bestimmung genau angegeben waren, und die so gut erhalten waren, dass zur Analyse nichtkorrodiertes Metall verwenden werden konnte. Münzen, sowie Fundstücke nicht europäischer Herkunft, ferner Bronzen späterer Epochen, schliesslich Analysen, bei denen der Name des Analytikers nicht genannt war, und solche, deren Resultate

in ganzen Zahlen[1]) also nur approximativ berechnet waren, fanden als nicht genügend einwandfrei keine Berücksichtigung. Selbstverständlich konnten auch solche Resultate, die nur Durchschnittszahlen mehrerer Analysen verschiedener Gegenstände darstellten, in der Statistik keine Aufnahme finden. – Die Zahl der zum Vergleiche herangezogenen Analysen scheint hinreichend zu sein, um bestimmte Schlüsse daraus ableiten zu können; eine grössere Anzahl wäre ja leicht zu verschaffen gewesen, doch würde sie kaum die prozentuellen Ergebnisse beeinträchtigen können.

Es sei noch erwähnt, dass die Prozentgehalte der eruierten Elemente der zur Statistik verwendeten Analysen in ihrer Summe selbstverständlich nicht genau 100 betragen, vielmehr zwischen 90 und 100 variieren. Da aber die Analysenfehler bei Zinn die kleinsten sind – weil dieses Element bei der Bronzeanalyse als erstes abgeschieden wird – da ferner jede bis 100 fehlende Prozenteinheit nur eine Differenz von $^1/_{10}\%$ Zinngehalt verursacht, so wird die Genauigkeit der Statistik durch dieses Manko nicht im mindesten in Frage gestellt.

Nach dem prozentualen Zinngehalt geordnet ergab die Zusammenstellung folgendes Bild:

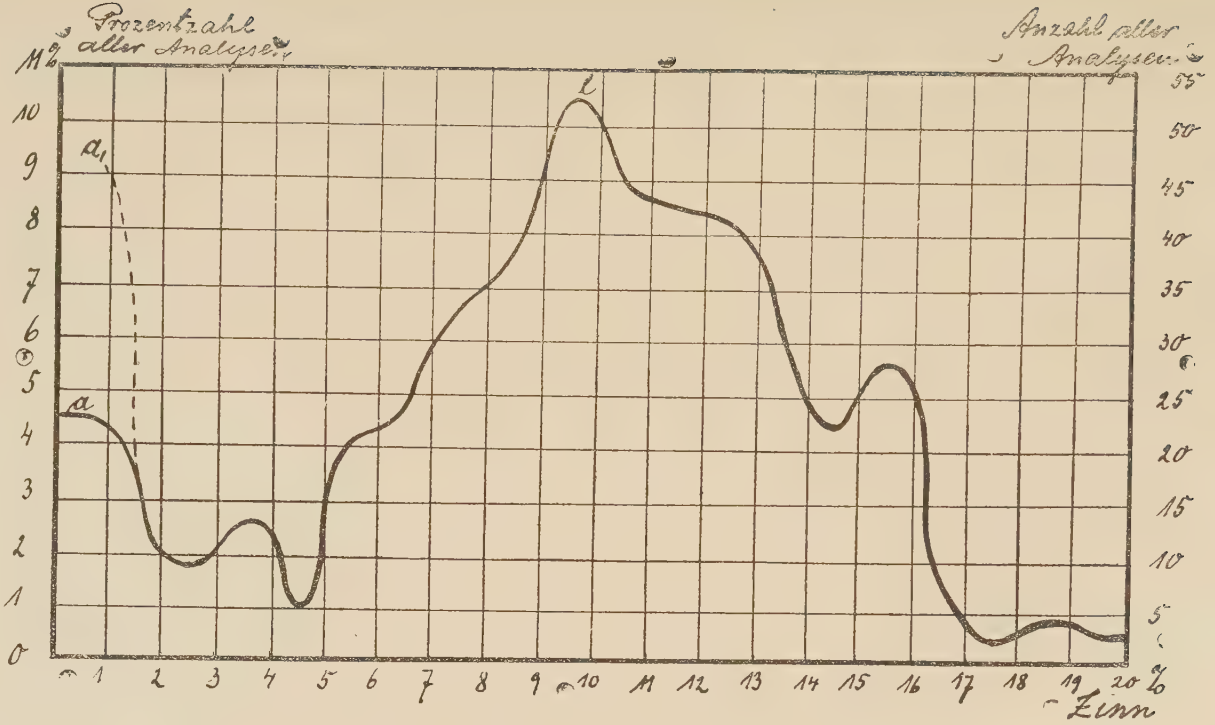
---

[1]) Zu diesen gehören auch einige Kupferfunde — ungefähr 10 Gegenstände, — in denen keine Verunreinigungen nachgewiesen wurden; da es ausgeschlossen ist, dass die Alten chemisch reines Kupfer haben darstellen können, wird diese Ausschaltung gerechtfertigt erscheinen.

Tabelle I.

% Zinn enthielten	Gegenstände	gleich dem Bruchteil aller Analysen.	
a) 0	23	4,6	9,2%
b) 0,1 – 1	23	4,6	
c) 1 – 2	18	3,6	
d) 2 – 3	9	1,8	
e) 3 – 4	13	2,6	
f) 4 – 5	5	1,0	
g) 5 – 6	21	4,2	
h) 6 – 7	24	4,8	
i) 7 – 8	34	6,8	
k) 8 – 9	39	7,8	
l) 9 – 10	53	10,6	
m) 10 – 11	45	9,0	
n) 11 – 12	43	8,6	
o) 12 – 13	41	8,2	
p) 13 – 14	30	6,0	
q) 14 – 15	22	4,4	
r) 15 – 16	28	5,6	
s) 16 – 17	9	1,8	
t) 17 – 18	2	0,4	
u) 18 – 19	4	0,8	
v) 19 – 20	3	0,6	
w) 20 – 21	2	0,4	
x) 21 – 22	4	0,8	
y) 24 – 25	2	0,4	
z) 25 – 26	3	0,6	
Summe	500	100,0%	

Graphisch liesse sich das Ergebnis der Statistik folgendermassen darstellen:


Prozentzahl aller Analysen
Anzahl aller Analysen
a
a1
b
Zinn

Die Ordinatenachse des Diagramms stellt die Anzahl der Analysenrezultate dar, während auf der Abscissenachse der Zinngehalt in Prozenten abgetragen ist.

Die Kurve veranschaulicht in übersichtlicher Weise die betreffende Zahl von Analysen für einen jedesmaligen Prozentgehalt an Zinn. An zwei Stellen erreicht sie ihren Höhepunkt, um dann fast gleichmässig zu fallen. Es sind dies die Punkte a und l, die den Prozentgehalt an Zinn 0 – 1 resp. 9 – 10 darstellen.[1])

Es unterliegt keinem Zweifel: diese beiden Prozentgehalte waren die Regel; die übrigen in den Analysen vorgefundenen können wir uns auf verschiedene Weise entstanden denken: durch Anwendung verunreinigten Materials, ungenaues Abwägen der Bestandteile und Oxydation und Verdampfen beim Schmelzen, fehlerhaften Guss,[2]) vielleicht auch durch Analysenfehler. Die Analysen der mit solchen Fehlern behafteten Funde müssen naturgemäss

---

[1]) Deutlicher erscheint der Punkt a, der punktierten Kurve, die den Prozentgehalt aller verglichenen Analysen von 0,0 — 1 % Zinn veranschaulicht, also auch die reinen Kupferfunde berücksichtigt, während das betr. Stück der normal ausgezogenen Kurve nur für zinnhaltige Analysen — also solche mit 0,01 bis 1 % Zinn — Geltung hat, die zinnfreien Kupferfunde aber ausser Acht lässt. — Im Folgenden wird auf die punktierte Kurve keine Rücksicht genommen.

[2]) Oft wird auch der augenblickliche Mangel an Zinn den Giesser veranlasst haben, an dem kostbaren Metall zu sparen und es durch das billigere zu ersetzen; so wird wohl öfters der Kern aus minder wertvollem Material hergestellt und nur oberflächlich mit Bronze überdeckt worden sein. Es sei an dieser Stelle an die Beschreibung des Armringes Nr 3 hingewiesen, der aus zwei deutlich von einander getrennten Schichten bestand, von denen nur die äussere zinnhaltig war und die kupferrote Färbung des Kerns verdecken sollte.

einen nichtssagenden, nur vom Zufall abhängenden Zinngehalt aufweisen.

Die Statistik würde noch an Beweiskraft gewinnen, wenn man den Antimon- und Bleigehalt berücksichtigen würde, die zuweilen nicht unbeträchtlich sind und einen dem Zinn ähnlichen Einfluss auf die Beschaffenheit des Kupfers ausüben.

Die Kurve zeigt, dass die bei weitem grösste Anzahl Bronzen 9 – 10% Zinn enthält. Hier hat unzweifelhaft eine Absicht vorgelegen. Ob dasselbe von den Bronzen mit 0,1 – 1% Zinn gesagt werden kann, ist weniger deutlich zu erkennen. Das Verhältnis der beiden Prozentzahlen ist 10,6 : 4,6. Die Wahrscheinlichkeit einer Absicht ist hier also fast halb so gross als bei den 9 – 10 prozentigen Bronzen. Sie wird aber wesentlich kleiner, wenn man den Umstand in Erwägung zieht, dass es auf dem Kontinente zinnhaltige Kupfererze gibt,[1]) dass daher die 0 – 2% Zinn enthaltenden Funde in ihrer Mehrheit wohl eine in der Natur vorkommende Legierung darstellen, bei ihnen also von einem absichtlichen Zinnzusatz keine Rede sein kann. Wenn man dann noch bedenkt, dass – wie es ja heutzutage noch geschieht – zum neuen Gusse auch Ueberbleibsel alter Güsse, Feilspäne verarbeiteter Bronzen u. s. w. verwendet wurden, so bleibt wohl kaum eine hinreichende Anzahl Analysenresultate übrig, die uns berechtigt, einen absichtlichen Zusatz von

[1]) Die böhmischen Kupfererze sind zinnhaltig, auch etruskische Minen führen Zinn.

1 – 3% Zinn anzunehmen. Ein solch geringer Zusatz hätte aber auch keinen nennenswerten Zweck, da durch 1 – 3% Zinn keine wesentlichen Vorzüge erreicht werden, eine solche Kupferlegierung vielmehr immer noch die Eigenschaften des Kupfers behält, also schwerflüssig und weich bleibt und ihre kupferrote Farbe nur um eine Nuance heller wird.

Durch obige Erwägungen vermehrt sich aber die Zahl der Gegenstände, bei deren Herstellung kein Zinnzusatz Verwendung fand. Zwar ist diese Zahl immer noch viel zu unbedeutend, um eine besondere Perioden-einteilung zu rechtfertigen, in der zwischen die Stein- und Bronzezeit ein diesen gleichberechtigtes Kupferalter gesetzt wird, aber immerhin doch gross genug, um Beachtung zu verdienen.

Zur Lösung dieser Frage wurde eine zweite Tabelle*) zusammengestellt in der die einzelnen Zinngehalte nach Gegenständen, die die Bronzen dargestellt haben, geordnet sind.

Naturgemäss liefert diese Zusammenstellung im Verhältnis zur Tabelle I weniger charakteristische Resultate. Von vornherein mussten übersichtshalber verschiedene Gegenstände ausgeschaltet werden, die selten vorkommen und daher keinen Vergleich zulassen, z. B. Schildbuckel, Statuetten, Pincetten u. s. w. Für sie ist eine besondere Rubrik *g* geschaffen worden. In diese Kolonne *g* wurden auch Gegenstände eingereiht, die wohl eine konkrete Form hatten, bei denen aber nähere Angaben über Bestimmung, Zweck u. s. w. fehlten,

---

*) siehe nächste Seite.

Tabelle II.

Zinngehalt in Prozenten:	a Beile, Aexte, Celte, Hammer, Pickel	b aller Art Gefässe, wie Vasen, Cisten, Kessel	c Lanzen, Speere	d Messer, Schwerter Degen, Dolche, Sicheln	e Nadeln	f aller Art Schmucksachen, wie Armspangen, Halsketten, Fussringe u. s. w. und Fibeln	g In anderen Rubriken nicht aufgeführte Objekte	h Summe
0	15	—	—	2	—	6	—	23
0,1 — 1	15	—	—	3	—	3	2	23
1 — 2	8	—	1	3	1	3	2	18
2 — 3	6	—	—	1	—	—	2	9
3 — 4	6	1	—	1	—	4	1	13
4 — 5	4	—	—	1	—	—	—	5
5 — 6	10	1	1	3	1	2	3	21
6 — 7	9	—	—	4	2	6	3	24
7 — 8	12	2	1	6	—	10	3	34
8 — 9	9	—	3	10	4	13	—	39
9 — 10	20	6	4	7	4	10	2	53
10 — 11	12	1	2	6	3	18	3	45
11 — 12	8	1	4	14	—	13	3	43
12 — 13	15	2	3	7	2	10	2	41
13 — 14	11	2	2	2	—	12	1	30
14 — 15	9	2	1	3	—	7	—	22
15 — 16	2	3	2	11	—	10	—	28
16 — 17	3	1	—	1	—	4	—	9
17 — 26	9	—	—	1	—	8	2	20
Summe	183	22	24	86	17	139	29	500
in Proz.	36,6	4,4	4,8	17,2	3,4	27,8	5,8	100.

die daher in zwei oder mehreren Kathegorien Aufnahme finden konnten. Ein als „Draht“ bezeichneter Gegenstand kann beispielsweise als Schmuckstück, wenn er ein Fragment eines Fibeldornes darstellt, als Gefäss, wenn er den Henkel einer Ciste gebildet hat, aufgefasst werden.

Bei Aufstellung obiger Statistik trat aber noch ein anderer Fehler zu Tage, den der Analytiker vielfach begeht. Es genügen nicht allgemeine Angaben wie „Bruchstück eines Gefässes“, vielmehr müsste der Teil, der das Material zur Analyse geliefert hat, namhaft gemacht werden, da ein Gefäss aus mehreren Bestandteilen zusammengesetzt ist, und – wie die Analysen der Ciste (Nr. 1) zeigen – Bodenstück, Seitenwand, Nieten, Henkel u. s. w. völlig verschiedene Analysenresultate ergeben, die oft in keinem Zusammenhange miteinander stehen.

Es überrascht bei dieser Zusammenstellung der hohe Prozentsatz (36,6 %) an Objekten, den die Rubrik *a* gegenüber allen anderen aufweist. Die anormale Menge der Äxte, Celte und Keile, die sonst nicht gerade zu so häufigen Funden gehören, wie es nach dieser Tabelle zu sein scheint, findet darin ihre Erklärung, dass dem Analytiker unangegriffene Bronzen schwer zugänglich sind, da die Museumsverwaltungen nur ungern guterhaltene Funde für analytische Zwecke opfern; deshalb muss sich der Analytiker oft mit Spänen begnügen, die aus dem betreffenden Gegenstande gebohrt werden. Zum Anbohren eignen sich aber besonders gut massive Keile und Äxte, weil sie durch die Bohrung keinen

Schaden leiden und daher in den Museen weiter ausgestellt werden können.

Interessant wäre eine Einteilung der Funde nach der Art ihrer Herstellung: ob sie durch Guss oder Hämmern ihre Form erhalten haben. Leider sind die Angaben in dieser Hinsicht oft recht lückenhaft. Wenn man sich aber vergegenwärtigt, dass ein 5% übersteigender Zinngehalt die Hämmerbarkeit der Bronze auf kaltem Wege aufhebt,[1]) andererseits aber zinnloses Kupfer sich nur äussert schwer giessen lässt – und dieses auf die Statistik anwendet, so kann man leicht ablesen, dass das Gros der Schmucksachen (Rubrik *f*) durch Guss, die Celte dagegen zuweilen auch durch Hämmern hergestellt worden sind, – oder man wird zu der Annahme genötigt, dass die Alten die Bronze erst zur Rotglut erhitzten, um sie sofort heiss zu verarbeiten – ein Verfahren, dessen sie sich kaum bedient haben durften, da es sehr umständlich ist und sich bei Gefässen und Blechen kaum anwenden lässt.

Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man die Schmuckgegenstände, die weniger als 6% Zinn aufweisen, als belanglose Ausnahmen ansieht, die durch zufällige Nebenumstände veranlasst sind, um so mehr, da einige von ihnen antimon- und bleihaltig sind, also Metalle führen, die auf Kupfer eine dem Zinn analoge Einwirkung ausüben. Dagegen ist deutlich zu erkennen, dass die Zahl der

---

[1]) Michaelis: Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Schmuckobjekte mit der Höhe des Zinngehalts von 6% Zinn an fast ständig zunimmt, bis sie ihren Höhepunkt zwischen 10–11% Zinn erreicht, um von da an langsam zu fallen.

Während nun die Anzahl sämmtlicher übrigen Funde mit einem Zinngehalt von 6–14% im Verhältnis zu den zinnärmeren bedeutend überwiegt, ist eine stattliche Zahl von Äxten und Celten vorhanden, bei denen von einem absichtlichen Zinnzusatz keine Rede sein kann. Dieses merkwürdige Ergebnis der Statistik dürfte darin seine Erklärung finden, dass man diese Gegenstände, die grosse Mengen Material erfordern, aus unvermischtem Kupfer herstellte, da sie ja nicht als Schmuck Verwendung fanden, und bei ihrer Verfertigung mehr *praktische* Gesichtspunkte, wie niedriger Preis des Rohmaterials, Festigkeit u. s. w. ausschlaggebend waren. Man sparte auf diese Weise an kostbarem Zinn, ohne die Güte der Werkzeuge wesentlich zu beeinträchtigen[1]) und nahm der Wohlfeilheit des Produkts zuliebe seine kupferrote Farbe mit in den Kauf. Auch erschien es wohl unnötig, eine Bronzemischung anzuwenden, da diese Äxte nicht gegossen, sondern geschmiedet wurden, die durch Zusatz von Zinn bezweckte Leichtflüssigkeit der Legierung also nicht erstrebt zu werden brauchte.

---

[1]) Nach Rougemont Frd. Deutsche Übersetzung von K. Aug. Keerl: Die Bronzezeit oder die Seniten im Occident. 1869. Seite 7, lassen sich scharfe für die Bedürfnisse der Industrie geeignete Werkzeuge aus etwas eisenhaltigem Kupfer ohne Zusatz schmieden, die an Härte und Widerstandskraft den Bronzen nicht nachstehen. Tatsächlich wurden auch in ägyptischen Granitbrüchen Kupfermeissel vorgefunden, die lange im Gebrauch gewesen sein müssen.

Andererseits aber fehlt es nicht an Äxten – wie die Rubrik *a* zeigt – die 17 und mehr Prozent Zinn enthalten. Da aber die Kohäsion solcher Legierungen mit steigendem Zinngehalt sehr schnell abnimmt,[1]) und die Bronze spröde und bröckelnd wird, so ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, dass diese Beile, die sich weniger zu praktischen Zwecken eigneten, als Symbole der Macht und des Ranges den Würdenträgern nur zu Dekorationszwecken dienen sollten, und ihnen daher vermittels des hohen Zinnzusatzes goldähnliche Farbe und Glanz, sowie Politurfähigkeit verliehen werden sollte.

Einen weiteren Beleg für die Vermutung, dass die Alten zu Schmucksachen zinnreiche Legierungen verwendeten, während sie bei Anfertigung von Waffen und Geräten weniger Gewicht auf das Äussere des Gegenstandes legten, ergibt sich aus einer Zusammenstellung der Hallstätter Funde, die nach *Sacken*[2]) unter 3537 bronzenen Objekten 3278 Schmucksachen, aber nur 109 Waffen, 92 Werkzeuge und 58 Gefässe aufweisen, während andererseits diesen Bronzen 513 Waffen und 85 Geräte aus Eisen gegenüberstehen. Nach demselben Autor bestehen die Klingen der Dolche, Messer und kurzen Schwerter mit Ausnahme eines einzigen aus Eisen, ihre Griffe dagegen in überwiegender Mehrzahl aus Bronze. Diese Angaben verdienen um so mehr Beachtung, als das Eisen der Alten sehr weich war,[3]) sich also

[1]) Michaelis: Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie.

[2]) Sacken pag. 31.

[3]) vergl. die Abhandlung: Untersuchungen vorgeschichtlicher Eisenfunde.

viel weniger zu Klingen und überhaupt Waffen eignete, als die von ihnen dargestellte Bronze. Ob bei der Fabrikation von Waffen die Erwägung massgebend gewesen sein kann, dass Wunden, die mit kupfernen Waffen beigebracht wurden, leichter heilbar sind als solche durch eiserne Gegenstände verursachte, sei unentschieden. Es wäre aber nicht zu weit gegangen, wenn man den kriegerischen Völkern der La-Tène-Zeit solche medizinischen Kenntnisse zutrauen würde, zumal da die Griechen nach *Klaproth*[1]) schon zu Aristoteles Zeiten diesen Unterschied genau kannten.

Wenn die Bronzen auch nicht speciell auf ihre Härtegrade geprüft wurden, so zeigte sich doch bei ihrer Untersuchung, dass sich keine stahlharten unter ihnen befanden. Dieser Befund stimmt überein mit dem Ergebnisse der Untersuchungen von *dr. Dechend*, der einige Waffen des Berner Museums einer besonderen Prüfung auf Härte unterzog. Offenbar war den europäischen Metallurgen die Kunst, stahlharte Bronze herzustellen, nicht bekannt. Diese Härte wird durch einen mässigen Zusatz von Phosphor erreicht. Leider ist es versäumt worden, die Bronzen auf ihren Phosphorgehalt zu prüfen. Es erscheint aber ausgeschlossen, dass Phosphor in den zur Untersuchung gelangten Funden vorhanden war. Dafür bürgt der ungleichmässige Guss der Bronzen. Phosphor hat nämlich die wertvolle Eigenschaft, einen vollständig homogenen Guss zu erzeugen. Es

[1]) Klaproth O. M. R. Chemische Untersuchungen der Metallmasse antiker eherner Waffen und Geräthe, im Journal für Chemie, Physik und Mineralogie. 1807. Heft 3.

ist aber auch sehr unwahrscheinlich, dass Phosphor überhaupt in alten europäischen[1]) Bronzen vorhanden ist. Wenigstens haben unter 1500 verglichenen Analysen nur die paar Analysen, die *dr. Smita* auf besonderen Wunsch eines Archäologen auf Phosphor untersuchte, dieses Element nachweisen können.[2])

Wenn aber die Alten solche metallurgischen Finessen, mit denen uns erst die moderne Technik vertraut gemacht hat, nicht kannten, so waren sie doch gute Schmiede, die ihr Material zu bearbeiten wussten. So kannten sie das Verfahren, Bronzenadeln und – Spiralen einen hohen Grad von Elastizität zu verleihen, wie die Fibel Nr. 10 beweisst, deren gut erhaltener Dorn jetzt noch federte. Da aber ein gewöhnlicher Bronzedraht von der chemischen Zasammensetzung des Dornes diese Elastizität nicht besitzt, so sind wir zu der Annahme berechtigt, dass die alten Schmiede die Bronze einer speziellen Bearbeitung unterzogen. Nun hat die Waffenbronze im Gegensatz zum Eisen die Eigenschaft, durch rasches Abkühlen weich zu werden; sie muss dann erst durch Hämmern verdichtet und gehärtet werden.[3]) Durch Wiederholung dieses einfachen Prozesses erlangen Bronzenadeln und – Klingen einen hohen Grad von Elastizität, sie „federn". Offenbar war in dieser Weise der noch federnde Dorn der Fibel behandelt worden.

[1]) Dagegen weisen ägyptische Bronzen zuweilen Phosphor auf.

[2]) Journal für praktische Chemie. Mai 1882. — Es ist nicht ausgeschlossen, dass dem Analytiker ein Irrtum unterlaufen ist.

[3]) Künzel, Bronze. pag. 113.

Dass die Alten diese merkwürdige Eigenschaft der Bronze ergründeten, darf uns nicht wundernehmen. Offenbar stellten die Schmiede allerlei Experimente mit den Materialien an. Ein Beleg für diese Vermutung ist der bei *Sacken* abgebildete[1]) Palstab, dessen Klinge aus Eisen besteht, während die Schaftbahn mit den Lappen aus Bronze gefertigt ist. Leider ist es infolge weit vorgeschrittener Verrostung heute nicht mehr möglich zu ermitteln, auf welche Weise diese rätselhafte Verbindung vorgenommen wurde. Soviel steht jedoch fest, dass sie nicht mittels Nägel und Nieten erfolgt ist.

Die Frage, ob den alten Schmieden die Kunst des Lötens bekannt war, lässt sich mit Sicherheit verneinen. *Bezzenberger*[2]) glaubt es daraus schliessen zu müssen, dass die ineinandergehenden Armbänder und Ringe sehr oft an beiden Seiten offen sind. Uns scheint dieser Grund nicht stichhaltig zu sein – denn es ist nicht ausgeschlossen, dass dieses Offenlassen der Ringe ohne jede Absicht war – obgleich auch wir der Ansicht sind, dass die mitteleuropäischen Völker in prähistorischer Zeit Bronze und Eisen nicht löten konnten. Denn sie hätten nicht Zeit und Arbeit vergeudet, wenn sie die Vorzüge des Lötens gegenüber dem umständlichen und zeitraubenden Nieten gekannt hätten. Dagegen scheint die Goldlötung kein Geheimnis gewesen zu

---

[1]) Sacken: Das Grabfeld von Hallstatt und dessen Altertümer. Wien 1868. Tafel VII. Fig. 17.

[2]) Bezzenberger Adalbert: Analysen vorgeschichtlicher Bronzen Ostpreussens. Königsberg 1904.

sein, wie ein goldener Ring,[1]) den das Berner Museum aufbewahrt, beweist. Wie mehrere Angaben in der Literatur zeigen, kannten – im Gegensatz zu den mitteleuropäischen Völkern – die Griechen und Römer auch die Bronzelötung, obgleich sie sie nur selten anwandten.[2])

Auf der Suche nach effektvollen, farbigen Kontrasten haben die Erzgiesser schon in frühen Zeiten das Email angewandt, dessen verschiedene, leicht herzustellende Nuancierungen ihnen willkommene Gelegenheit boten, den goldähnlichen Ton der Bronze noch mehr zur Geltung zu bringen. Auch die öfters erwähnte Fibel (Nr. 10) weist ein solche saftgrüne Emailverzierung auf. *Wiedmer*[3]) spricht die Vermutung aus, dass die Emailmasse auf kaltem Wege verarbeitet wurde. –

Wenn man an die Frage herantritt, wieso es kommt, dass die Kupfer- oder Bronzeperiode zeitlich einer Eisenepoche vorangeht, so könnte man dies wohl dem Umstande zuschreiben, dass die gediegenen glänzenden und geschmeidigen Metalle zunächst die Aufmerksamkeit des Urmenschen auf sich gelenkt haben mussten. Zu diesen gediegenen Metallen gehörten nicht nur die Edelmetalle Gold, Silber und Platin, vielmehr fand der Mensch auf der Erdoberfläche auch gediegenes Kupfer vor. Nach *Reyer*[4]) unterliegt dieses, wenn es als

[1]) Nach Wiedmer: Das Gallische Gräberfeld bei Münsingen, pag. 26. sind auch goldene Ringelchen an ihren Windungen mit einer Bronze festgelötet.

[2]) Fundstätten und Funde aus vorgeschichtlicher ... Zeit im Grossherzogtum Baden von dr. E. Wagner 1908. pag. 231.

[3]) pag. 28. J. Wiedmer-Stern: Das Gallische Gräberfeld bei Münsingen 1898.

[4]) Reyer dr. E. Die Kupferlegierungen, ihre Darstellung und Verwendung bei den Völkern des Altertums. Braunschweig 1883.

Schwefelverbindung dem fortgesetzten Einwirken der Atmosphärilien ausgesetzt ist, der Oxydation; Hand in Hand mit diesem Processe geht aber eine teilweise Abscheidung des Metalles in gediegenem Zustande in Gestalt von glänzenden, geschmeidigen Körnern. Diese werden wohl, in Formen ausgehämmert, als Schmuck verwendet worden sein.[1]) Da aber die oxydischen Erze des Eisens sich gegen Witterungseinflüsse vollständig neutral verhalten, so werden diese Erze erst spät die Aufmerksamkeit des Menschen auf ihre metallischen Eigenschaften gelenkt haben.

Der Hauptgrund, dass man das Eisen später benutzte als das Kupfer, dürfte aber darin zu suchen sein, dass die Eisenerze viel schwerer zu verhütten sind, als die Kupfer- und gar Zinnerze. Die Reduction des Eisenexyds zu Eisen verlangt schon eine bedeutend höhere Temperatur, als dies bei Kupfererzen der Fall ist, und das Schmelzen des reduzierten Eisens erfordert mindestens eine um 4 – 600 Grad höhere Temperatur, als für Kupfer.

Aber noch auf eine andere Weise könnte man sich die Priorität des Kupfers vor dem Eisen erklären. Sicherlich war zu allen Zeiten das geschätzteste Metall das Gold. Die metallurgischen Bestrebungen der Alten gingen darauf hinaus, ein dem Golde ähnliches Metall – womöglich Gold selbst aus anderen Materialien darzustellen. Hat doch dieser Gedanke das ganze Mittelalter beherrscht, und selbst im zwanzigsten Jahrhundert fehlt es nicht an modernen Alchimisten, die – gestützt auf die

[1]) vergl. Selenka, Emil. Der Schmuck des Menschen 1900.

Ergebnisse neuester Forschungen – an die Möglichkeit einer „Transmutation" der Metalle glauben. Auf der Suche nach einem das Gold ersetzenden Metall musste man in vorgeschichtlicher Zeit das Eisen, auch wenn man es in gediegenem Zustande als Meteoreisen vorfand, wegen seiner unscheinbaren äusseren Farbe unbeachtet lassen und sich der Bearbeitung des goldähnlicheren Kupfers zuwenden.

Man wird dieser Hypothese um so weniger die Berechtigung absprechen können, da sie auch als Erklärung dafür gelten kann, warum eine Kupferkultur nicht aufkommen – und wenn sie auch an vereinzelten Plätzen gedieh – von der Bronzeepoche leicht verdrängt werden konnte, sobald man durch Vermittelung von Händlern mit Zinn bekannt wurde: Die Frau vor 2000 Jahren hatte denselben Geschmack wie die heutigen Damen. Konnte ihr Schmuck nicht aus reinem Golde sein, so musste er wenigstens Gold vortäuschen, und diese Aufgabe erfüllt die Bronze mit 10 Prozent Zinngehalt vortrefflich. Erst der längere Gebrauch des wegen seiner Farbe geschätzten Bronzeschmuckes machte den Menschen mit anderen Vorzügen bekannt, die diese Legierung gegenüber dem reinen Kupfer besitzt, und so wurde empirisch eine Mischung gefunden, die sich nicht wesentlich von der heutigen Geschützbronze unterscheidet. Ja, dass auf das Äussere der Legierung viel ankam, scheint der Befund des Armringes (Nr. 16) zu beweisen, an dessen Aussenfläche deutliche Spuren einer nachträglichen Bronzierung der zinnarmen Legierung nachgewiesen werden konnten. Wenn diese

Beobachtung auch fast vereinzelt dasteht,[1]) so kann man diese Isolierung dem Umstande zuschreiben, dass seitens der Archäologen bisher wenig darauf geachtet wurde, da sie sich mit der Untersuchung der äusseren Form und Gestalt begnügen und keinen Einblick in die innere Struktur der Gegenstände gewinnen.

Der durch Zufall geleitete Menschengeist war es, der das Verhütten der Erze entdeckte. Ähnlich wie die Zinnlager von Banka einem zufällig ausgebrochenen Waldbrande ihre Entdeckung im 17. Jahrhundert verdanken, wird wohl auch ein Hirtenfeuer, ein Blitzschlag oder eine sonst nicht beabsichtigte Ursache dem Menschen nicht nur ein kostbares Produkt in dem Kupfer gegeben sondern ihm auch den Weg gewiesen haben, das Metall rein darzustellen. Wenn erzreiche Stellen der Glut des Feuers anheimfielen, wurden die Erze durch den Kohlenstoff des auf ihnen verbrennenden Holzes reduziert, und das geschmolzene Metall konnte durch seine Färbung des Menschen Aufmerksamkeit auf sich lenken und ihm auch die Wirkung des Verhüttungsprozesses vor Augen führen.

Dieser Prozess muss an verschiedenen Orten zu verschiedenen Zeiten stattgefunden haben; es ist gar nicht nötig, aus der Tatsache, dass man in allen Weltteilen auf vorgeschichtliche Kupferschmieden und Gusstätten stösst, auf eine gemeinsame Quelle der Metallindustrie zu schliessen (wie es *Santen*[2]) meinte) „an

[1]) Fellenberg hat Ähnliches feststellen können.
[2]) Santen H. L. v., Chemische Analysen antiker Metalle aus heidnischen Gräbern Meklemburgs. pag. 8.

welcher die griechischen, italischen und germanischen Völker zusammensassen".

Sobald man in dem Zinn ein Mittel entdeckte, dem Kupfer ein goldähnliches Aussehen zu verleihen, da begann[1]) eine Periode des Tastens, der fruchtlosen Versuche, von denen die untereinander so differierenden Analysenresultate beredtes Zeugnis ablegen. –

Die Metallmischung muss in prähistorischer Zeit einen hohen Tauschwert gehabt haben. Es ist schwer, ihn in heutigen Preisen auszudrücken. Doch erscheint es uns nicht ganz unmöglich, den approximativen *Mindestwert* des Zinns auf Grund der bei der chemischen Untersuchung gemachten Beobachtungen rekonstruieren zu können.

Die Fibel Nr. 10 hatte ein Totalgewicht von fast 28 g. Sie war jedoch nicht massiv, sondern hohl gegossen. Die Höhlung enthielt ca. 10 g lufttrockenen ungebrannten Thon von annähernd 4,2 spez. Gewicht. Die Höhlung hätte demnach, wenn sie mit Bronze ausgefüllt worden wäre, höchstens 20 g Bronze von spez. Gewicht 7,2 erfordert. Um diese 20 g Bronze zu sparen, musste eine Hohlbronze gegossen werden, wodurch natürlich die Arbeit bedeutend grösser wurde. Es musste nämlich ein aus Thon bestehender Kern geformt und dieser in seiner Längsachse mit einem Windloch zum Entweichen der Gase versehen werden. Nach dem Gusse musste dieses Loch auf beiden Seiten mit Nägeln verschlossen, diese sorgfältig abgefeilt und schliesslich so

[1]) nach Chauvet.

verputzt werden, dass sie gar nicht zu erkennen waren und erst nach dem Zerschlagen der Bronze zum Vorschein kamen. Endlich musste die Spirale, die in den Dorn endete, mittels zweier Nieten an dem Bügel befestigt werden. – Wenn man bedenkt, dass diese Arbeit mit primitiven Instrumenten an einer Legierung vorgenommen werden musste, die so spröde war, dass sie beim Einschrauben in den Schraubstock vollständig auseinanderfiel – und trotzdem so tadellos ausgeführt worden war, dass die geschmiedeten Nägel von dem gegossenen Bügel nicht zu unterscheiden waren, und die Bronze den Eindruck erweckte, als wäre sie massiv gegossen – so ist leicht daraus zu erkennen, dass sie ein Werk eines sehr geschickten Meisters gewesen sein muss.

Da es nun nicht anzunehmen ist, dass sich die physikalischen Eigenschaften der Legierung im Laufe der Zeit geändert hätten, vielmehr die Zusammensetzung der Bronze – namentlich ihr hoher Bleigehalt – dafür spricht, dass ihre Kohäsion sehr minimal und sie von Anfang an sehr spröde war, so hat der Arbeiter das Metall mit grosser Sorgfalt und Vorsicht behandeln müssen und es kaum zustande bringen können, das durch Sparsamkeitsrücksichten bedingte Plus an Arbeit an einem Tage zu leisten. Da nun heutzutage ein geschickter Goldarbeiter – mit einem solchen können wir den vorgeschichtlichen Metallarbeiter vergleichen, – obwohl er zugleich Schmied und Giesser war – pro Tag 6 – 8 Franken verdient, so musste der Kaufpreis der 20 g durch den Hohlguss ersparten Bronze nach heutigem Geldwerte 6 Franken betragen haben. Dies

ist aber der Mindestpreis; er kann jedoch wesentlich höher gewesen sein, wenn man das Risiko in Betracht zieht, den ein solcher Hohlguss im Vergleich zu einem gewöhnlichen massiven Gusse darstellt. Wenn nun 20 g Bronze von der gefundenen Zusammensetzung dem Preise eines Arbeitstages gleichgestellt werden können, mithin nach heutigem Gelde einen Wert von 6 Franken repräsentieren, so muss ein Kilogramm Bronze 300 Franken gekostet haben.

Nun hat die Analyse ergeben, dass es sich nicht um reine Bronze handelte, sondern um eine aussergewöhnlich stark bleihaltige Mischung. Für den unzweifelhaft beabsichtigten Bleizusatz lassen sich drei Gründe anführen: Entweder wollte man die Legierung leichter flüssig machen, eine hellere Nuance erzielen oder – an reiner Bronze bezw. Zinn sparen.

Der erste Grund ist wenig plausibel; denn zur Erreichung eines leichten Flusses genügt ein Bleigehalt von ca. 5%. Durch stärkeren Bleizusatz nimmt aber die Sprödigkeit der Bronze bedeutend zu, was ein Sinken des Wertes des Produktes zur Folge hat. Die Erzielung einer helleren Nuance könnte auch durch grösseren Zinnzusatz bewirkt werden und brauchte nicht auf Kosten der Widerstandsfähigkeit der Legierung erstrebt worden zu sein. Es bleibt als einzig ersichtlicher Grund des hohen Bleigehalts die Annahme bestehen, dass man an reiner Bronze sparen wollte und

sie deshalb mit dem minder wertvollen Blei[1]) verfälschte. –

Nun sind die beiden Hauptbestandteile der Bronze: Kupfer und Zinn. Kupfer kann unmöglich den wertvollen Teil gebildet haben. Es sei nur an die Untersuchung des Armringes Nr. 16 erinnert, die darauf schliessen lässt, dass der Kern aus blossem Kupfer bestand, das auf der Aussenseite mit einer zinnhaltigen Legierung bedeckt war. Dieser Befund lässt die Annahme berechtigt erscheinen, dass man es hier mit einem bronzierten Kupfer zu tun hat, und dass diese Bronzierung ein echte Bronze vortäuschen sollte. Daraus ist wohl der Schluss gestattet, dass der Preis des Kupfers bedeutend niedriger war als der des Zinns. Das ist aber wieder ein Beleg dafür, dass Zinn *Handelsware* gewesen sein muss, dass es also aus weiter Ferne, und – dem hohen Preise gemäss – nicht vom Kontinent stammen kann, vielmehr aus England importiert sein muss.[2])

[1]) Dass das Blei keinen hohen Wert gehabt haben kann, ersieht man auch aus Nr. 3, wo Eisen und Kupfer durch Blei ersetzt war.

[2]) Das Vorkommen kleinerer Zinnmengen von 0,1—1% kann man sich dadurch erklären, dass auch auf dem Kontinente Erze mit Spuren von Zinn vorkommen. Der Geologe A. Bergeat, der einige etruskische Minen näher untersuchte, schreibt darüber in einem Briefe an Prof. H. Rupe: In den Lagerstätten von Cento Camerelle und Monte Valerio kommt das Zinnerz in zum Teil derbe Mnassen mit Brauneisenstein vor und man wird annehmen dürfen, dass die Etrusker beide Erze, Kupfer und Zinn zugleich, abgebaut haben." vergl. H. Rupe. Notiz über die chemische Untersuchung prähistorischer Gräberfunde von Castaneda. (Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel XVIII. 1.) Interessant ist ferner ein Zitat aus Aristoteles De mirabili auscul. das die Annahme Bergeats bebestätigt. Aristoteles berichtet dort über die Zeit, als die etruskische Herrschaft noch bestand (ca. 340 v. Chr.) „In Etrurien soll eine Insel Aethalia (Elba) sein, auf der Kupfergruben sind, woraus

Das teure Material, das der Erzgiesser durch den Hohlguss sparen wollte, war offenbar Zinn, das die kostbare Eigenschaft hatte, in kleinen Mengen dem einheimischen Kupfer zugesetzt, ihm ein goldähnliches Aussehen und dazu noch viel grössere Widerstandskraft als das Gold selbst zu verleihen. Dieses Zinn war es, das den Preis der Bronze so sehr verteuerte. Um bei der annähernd 10-prozentigen Zinnlegierung die 20 g Bronze oder genauer gesagt, 2 g Zinn zu sparen, wurde der mit grossem Aufwand an Zeit und Arbeit verbundene Umweg eines Hohlgusses gewählt.[1]) Der Preis der 2 g Zinn wird also den Preis eines Arbeitstages aufgewogen haben; 1 Kilogramm Zinn wird daher einen Preis von 500 Arbeitstagen oder – nach unserem Gelde – von 3000 Franken gehabt haben.[2]) Der Verdienst der Händler, die in vorchristlichen Zeiten eine Schiffs- oder

das Erz gegraben wird, nämlich alles das, aus dem dort die ehernen Waffen gegossen werden". Nun enthält aber nach Tabelle II unserer Statistik (pag. 29) die überwiegende Mehrzahl der Waffen mehr als 6% Zinn und ist ohne Zweifel gegossen worden, sollte sich der Ausdruck „alles das, aus dem die Waffen gegossen werden" auch auf das verwendete Zinn beziehen?

[1]) Man darf sich hier durch den Einwand nicht beirren lassen, die Fibel wäre nur deshalb hohl gegossen, um durch ihr schweres Gewicht den Träger nicht zu belästigen; lassen sich doch auch heutzutage auf etwas höherer Kulturstufe stehende Menschen durch die Schwere des Schmuckes nicht davon abhalten, sich mit massiven mehr oder weniger goldenen Ketten, Ringen und Broschen zu belasten! Wäre es aber dem Giesser darauf angekommen, eine möglichst leichte Fibel herzustellen, so hätte er wohl nicht das schwere Blei verwendet, sicherlich aber den Thon entfernt, der doch dem spröden Material keinen Halt bot.

[2]) Dass obige Berechnungen nicht übertrieben sind, zeigt ein Vergleich mit dem Werte, den eine Legierung bei den Griechen besass: zur Zeit Homers war ein gegossener Dreifuss 12 Rinder wert, dreimal soviel, als der Preis eines „blühenden und kunstfertigen Weibes" betrug, und es ist noch fraglich, ob dieser Dreifuss überhaupt Zinn enthielt.

Wagenladung Zinn aus Cornwall nach der Schweiz brachten, dürfte daher selbst den Gewinn übersteigen, den die ersten Amerikafahrer, die Europa mit Droguen und Spezereien versahen, einheimsten,[1]) und er lässt es erklärlich erscheinen, weshalb die Phönizier die Lage des Zinnlandes geheim hielten, so dass selbst Herodot nichts näheres darüber erfahren konnte.[2]) – Dass das Zinn sehr hoch im Preise gestanden haben muss, ersieht man auch daraus, dass die Zinnlegierung sofort der Messingkomposition weichen musste, sobald die Alten durch Vermittelung der Römer die bisher wegen ihres nichtmetallischen Aussehens unbeachtet gelassenen Zinkerze, die sie in eigenem Lande in Hülle und Fülle besassen, zu verarbeiten lernten. Offenbar hatte Zink den Vorzug der Billigkeit vor dem Zinn; und daher ist es auch erklärlich, weshalb es letzteres in so kurzer Zeit verdrängte, dass man für die Schweiz – wie Analyse Nr. 6 zeigt – die Mitte des ersten vorchristlichen Jahrhunderts als die Grenze zwischen Herstellung von zinn- und zinkhaltigen Legierungen ansehen kann.

[1]) Nach Brentano betrug ihr Cewinn 1500 Prozent des angewandten Kapitals.

[2]) Wie ängstlich die Phönizier über die Geheimhaltung des Seeweges nach dem Zinnlande wachten, ersieht man aus der von Beck, Geschichte des Eisens, pag. 190 zitierten Erzählung, dass ein phönizischer Kapitän, der bemerkte, dass ihm ein römisches Schiff folge, das ihm offenbar nachfuhr, um die Lage des Zinnlandes zu erforschen, absichtlich einen falschen Kurs nahm, dabei jedoch Schiffbruch erlitt. Als es ihm unter grossen Mühen gelang, sein Leben zu retten und in die Heimat zurückzukehren, wurde er für sein patriotisches Benehmen mit Ehren überschüttet.

Bevor zur chemischen Untersuchung geschritten wurde, wurde jede Bronze nach Form und Färbung beschrieben und ihr Totalgewicht ermittelt. Von einer Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde Abstand genommen, da daraus keine Schlussfolgerungen gezogen werden können. Zwar sind darin von *Chassaigne*[1]) nicht unwesentliche Differenzen zwischen den einzelnen Bronzegegenständen beobachtet worden; doch ist das spez. Gewicht kein Masstab für die chemische oder physikalische Beschaffenheit einer Bronze, um so weniger, wenn diese – wie es wohl immer der Fall sein dürfte – patiniert[2]) ist, oder infolge schlechten Gusses Hohlräume enthält.

In den meisten Fällen standen grössere Fundstücke zur Verfügung, so dass eine sorgfältige Reinigung von der anhaftenden Patina der chemischen Untersuchung vorangehen und ein zur Analyse ausreichender Kern von reinem Metall erhalten werden konnte. Gereinigt

---

[1]) Chassaigne gibt in seiner „Analyse de bronzes anciens" die Differenz zwischen 8,14 und 8,35 an.

[2]) Die Zwecklosigkeit der Untersuchung patinierter Bronzen auf das spez. Gewicht hin ist aus den physikalischen Bestimmungen des Schwertes von Norby durch Kröhnke zu ersehen das spez. Gewicht einzelner Teile desselben variierte um 50%

wurde die Bronze zunächst mechanisch mittels Feile, Bürste, sowie Schmirgelpapier und – als das blanke Metall zum Vorschein gekommen war – durch mehrmaliges sukzessives Kochen in 1 – 2% Schwefelsäure und natriumkarbonathaltigem Wasser, bis der Gegenstand vollständig ein metallisches Aussehen angenommen hatte.

Bei stark korrodierten Gegenständen wurde eine Reduktion des Metalles versucht. Einmal wurde das *Krefting*'sche Reduktionsverfahren[1]) angewendet. Es besteht darin, dass man mit Hülfe einer Feile an einigen Stellen die Patina entfernt, dort das Metall blosslegt und die ganze Bronze so mit Zinkstreifen umwickelt, dass diese auch die blossgelegten Teile der Bronze berühren. In fünfprozentige Natronlauge getaucht bildet das Zink den positiven Pol eines galvanischen Elements, in dem das Wasser, in seine Bestandteile zerlegt, mit dem sich bildenden Wasserstoff die Patina reduziert.

Dieses Reduktionsverfahren, das sich bei weniger angegriffenen Metallen gut bewährt hat, schlug jedoch vollständig fehl: die entstehenden Bläschen von Wasserstoff zersprengten völlig die lose Patina, da ein nicht hinreichender Kern von metallischer Bronze vorhanden war.

Dagegen lieferte die *Hartwich*'sche Reduktionsmethode[2]) gute Resultate: Der – meist vollständig korrodierte – Gegenstand wurde unter Luftzutritt in einem Porzellantiegel vor der Gebläseflamme längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt, nach dem Erkalten im Mörser

[1]) Nach Fr. Rathgen: Die Konservierung von Altertumsfunden. pag. 95.

[2]) Chemiker-Zeitung XI. 1887. pag. 605.

fein zerrieben und 20 – 30 Minuten hindurch in einem Verbrennungsrohr, durch das ein konstanter Strom von trockenem Wasserstoff geleitet wurde, bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Es resultierte ein feiner Staub von metallischem Aussehen; freilich können bei dieser Methode leichter flüchtige Bestandteile der Legierung – vor allem Arsen, Antimon und Zinn – verloren gehen. –

Nicht immer liess die zur Verfügung stehende Substanzmenge die Ausführung einer vollständigen qualitativen Prüfung neben einer quantitativen zu, sodass in den meisten Fällen auf eine qualitative Voruntersuchung Verzicht geleistet werden musste. Zur Kontrolle wurden jedoch stets die bei der quantitativen Analyse erhaltenen Niederschläge einer nachträglichen qualitativen Prüfung unterzogen.

Es dürfte nicht ohne Interesse sein, auf die Art hinzuweisen, wie eine grosse Anzahl bisher veröffentlichter Analysen ausgeführt wurde. Viele Analytiker haben sich damit begnügt, den Prozentgehalt der Legierung an Zinn, Blei, Eisen u. s. w. zu bestimmen und die Differenz zwischen dem Gewicht der gefundenen Metalle und dem der zur Untersuchung angewandten Substanzmenge als Kupfer zu bezeichnen. Allerdings ist diesem vereinfachten analytischen Verfahren in gewissen Fällen ein Vorteil nicht abzusprechen, den die Analytiker wohl kaum beachtet haben dürften, da sie fast nirgends davon berichten[1]) und

[1]) R. L. Fellenberg (Mitteilungen der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Basel. 1860. pag. 69) erwähnt flüchtig diesen Umstand, zieht aber daraus keine Konsequenzen inbezug auf das Resultat seiner analytischen Untersuchungen.

diese Methode ausschliesslich aus Gründen technischer Natur angewendet hatten. Zu Gunsten dieses Verfahrens dürfte der Umstand sprechen, dass die Funde im Laufe der zwei Jahrtausende durch atmosphärische Einflüsse stark korrodiert worden sind, so dass in den seltensten Fällen unangegriffenes Metall in einer Menge vorhanden ist, die für eine Durchschnittsprobe ausreichend ercheint; namentlich bei Gefässen ist zuweilen die Patina so tief eingedrungen, dass nur sehr dünne Bleche erhalten sind, die sich schwer von den anhaftenden Verbindungen reinigen lassen.

In der Erde gelegene Bronzen kommen im Laufe der Zeit mit immer neuem kohlensäurehaltigem Grund- und Regenwasser in Berührung, wodurch ein Auflösungsprozess des Kupfers eingeleitet wird, dessen Fortschreiten dann das aus stickstoffhaltigem Humus gebildete Ammoniak noch weiter begünstigt.[1]) Frisch zufliessendes Regenwasser spült immer mehr Kupfer fort, während das oxydierte unlösliche Zinn in der Bronze zurückbleibt und auf diese Weise das gegenseitige Verhältnis von Kupfer und Zinn sich ganz wesentlich zu Gunsten des letzteren verschiebt.

Wie gross diese Differenz sein kann, hat die Untersuchung des Schwertes von Norby durch *Kröhnke* gezeigt. Der Kupfergehalt des vollständig patinierten Schwertes betrug

nach	der	ersten	Analyse	63,79 Proz.
„	„	zweiten	„	57,95 „
„	„	dritten	„	45,91 „
„	„	vierten	„	8,56 „

[1]) Olshausen Archiv f. Ethnologie Berlin 1897. Band 29. Nr. 5. pag. 211.

Aber auch die von Patina aufs sorgfältigste gereinigte Bronze enthält oft nicht mehr den ursprüglich zum Gusse verwendeten Prozentsatz an Kupfer. Wenn diese Tatsache bei modernen Legierungen sich kaum feststellen lässt, da diese dank der verbesserten Technik homogen gegossen sind, so hat der Analytiker beim mechanischen Reinigen altertümlicher Bronzen von der an ihr haftenden Patina sehr oft Gelegenheit zu beobachten, dass die Korrosion nicht gleichmässig in das Metall eingedrungen ist, das unangegriffene Metall vielmehr einem hügeligen Terrain gleicht, dessen erhabene Stellen Kügelchen von hellgelbem widerstandsfähigerem Metall bilden. Bei antiken Bronzen kommt noch der Umstand hinzu, dass sie zuweilen so schlecht gegossen sind, dass die Metalle noch nicht Zeit hatten, sich miteinander zu vermengen, und deutliche Schichten von reinem Kupfer und Bronzelegierung unterschieden werden können. Naturgemäss wird Patina, sofern sie auf blosses Kupfer stösst, sich viel schneller in das Mettal hineinfressen, als wenn sie einer ungleich grössere Widerstandsfähigkeit aufweisenden Bronzeschicht begegnet.

Das vereinfachte analytische Verfahren, welches das Kupfer nur aus der Gewichtsdifferenz der aufgefundenen Elemente und dem zur Analyse verwandten Metall berechnet, kann unter Umständen die Übelstände, die durch Korrosion hervorgerufen wurden, teilweise beseitigen. Dagegen haftet ihm ein nicht zu unterschätzender Nachteil an: es gestattet dem Chemiker keine Kontrolle über die Richtigkeit der erhaltenen Resultate. Die Fehlerquellen, die eine quantitative Bestimmung

mehrerer Elemente bietet, sind aber so mannigfach, dass eine Kontrolle der Analyse unbedingt nötig erscheint. Diese Kontrolle bietet eben der quantitative Nachweis sämmtlicher vorhandenen Metalle. Wenn die Summe der Prozentgehalte aller eruierter Elemente an 100 heranreicht, so ist dies für den Analytiker ein Zeichen, dass er kein wesentliches Metall übersehen haben dürfte.

Dass diese Bemerkungen nicht gegenstandslos sind, zeigen die Erfahrungen *Fellenbergs*. Dieser Analytiker begnügte sich im Anfange seiner Untersuchungen prähistorischer Funde damit, Kupfer durch Differenz nach dem vereinfachten Verfahren zu bestimmen, hatte daher keine Kontrolle und merkte erst bei der achtzigsten Analyse, dass ihm in verschiedenen Funden die Anwesenheit von Antimon entgangen sein könne. Eine daraufhin unternommene Nachprüfung ergab in dem gesammelten Niederschlag von Zinnoxyd nicht weniger als 11% Antimon.[1])

[1]) siehe Fellenberg. Nachtrag. pag. 53.

Gang der Analyse.

Zur quantitativen Analyse wurde ca. 1 bis $2^1/_2$ g Substanz in Form von Spänen oder Blättchen im Becherglase mit 6 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 übergossen und langsam in kleineren Abständen mit 3 ccm Wasser überschichtet. Nachdem die anfangs stürmisch verlaufende Reaktion im bedeckten Becherglase nachgelassen hatte, wurde das Gemisch erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entwichen – ein Zeichen, dass sich alles Kupfer aufgelöst hatte. Die mit 50 ccm siedenden Wassers, dem 1 g Ammoniumnitrat zugesetzt war, verdünnte Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, um am nächsten Tage von dem völlig abgesetzten Zinn, Arsen und Antimon abfiltriert zu werden. Der Niederschlag wurde so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die saure Reaktion des Wassers, das ablief, eben verschwunden war. Nach dem Trocknen wurde das Filter verbrannt, die Asche im Porzellantiegel mit Salpetersäure benetzt, auf dem Wasserbade

getrocknet und darauf mit dem Niederschlag über einem Teclubrenner stark geglüht, um schliesslich als *Zinnoxyd* gewogen zu werden.

Hatte der Niederschlag nicht eine weisse Farbe – was jedoch nur zweimal der Fall war und bei genauer Beachtung obiger Vorschrift selten eintreten dürfte – so war dies ein Zeichen, dass sich fremde Oxyde gebildet hatten, und er musste zwecks Abscheidung derselben mit einem Gemenge von calcinierter Soda und Schwefel geschmolzen werden. Die bei der Behandlung der Schmelze mit heissem natriumsufidhaltigem Wasser erhaltenen Sulfide wurden von dem löslichen Natriumsulfostannat abfiltriert und bei Luftzutritt im Porzellantiegel in Oxyde übergeführt und gewogen, um vom Zinnoxyd abgezogen zu werden. In etwas Salpetersäure aufgelöst[1]) wurden sie zusammen mit dem ersten von dem unreinen Oxyd erhaltenen Filtrat weiter behandelt.

Es erwies sich vorteilhaft, das Filtrat vermittels Maasskolbens in zwei Teile zu teilen und beide getrennt zu untersuchen. Trübte sich der eine Teil auf Zusatz von ein paar Tropfen sehr verdünter Salpetersäure nicht, so konnte der andere, der keine Salzsäure enthielt, sofort weiter behandelt werden. Entstand aber eine milchig weisse Färbung von Silberchlorid, so wurde die Flüssigkeit im Wasserbade stark eingedampft, um die Salpetersäure etwas zu verflüchtigen und dann mit heissem Wasser und bei Siedehitze unter beständigem Umrühren mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure

[1]) Bei Gegenwart von Eisen musste Königswasser angewandt werden.

langsam versetzt, bis keine weitere Fällung zu beobachten war. Der weisse zusammengeballte Niederschlag, der sich nach ein paar Stunden im Dunklen absetzte, wurde durch einen Goochetiegel filtriert und mit kaltem salpetersäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion dann mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei 130 Grad getrocknet und als Silberchlorid gewogen.

Das silberfreie Filtrat wurde in einer Porzellanschale mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure so weit als möglich im Wasserbade, dann auf einem Asbestdrahtnetz unter Umrühren über freier Flamme so lange eingedampft, bis dicke weisse Schwefelsäuredämpfe aufzusteigen begannen. Nach dem Erkalten und Versetzen mit 50–70 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol wurde die Flüssigkeit einige Stunden stehen gelassen und darauf vom ausgefällten *Bleisulfat* durch einen Goochetiegel abfiltriert, der Niederschlag getrocknet und durch Einstellen in einen mit Asbestring versehenen Tiegel mit der vollen Flamme des Teclubrenners erhitzt.

In das durch Erhitzen auf 70 Grad von Alkohol befreite Filtrat wurde bis zum Kaltwerden der Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, der grobflockige Niederschlag von Kupfersulfid bei gefülltem Filter schnell abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, etwas trocken gesaugt, bei ca. 100 Grad getrocknet und – nach Reduktion im Wasserstoffstrome bei Gegenwart von Schwefel – als *Kupfersulfür* zur Wägung gebracht.

Viel bequemer erwies sich die gleichzeitige Ausscheidung von Blei und Kupfer mittels Elektrolyse. Freilich durfte hierbei weder Silber noch Salzsäure anwesend sein.[1]) Die von Metazinnsäure abfiltrierte salpetersaure Lösung wurde nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol der Elektrolyse unterworfen, wobei ein Platindrahtnetz als Kathode, eine ebensolche Spirale als Anode benutzt wurde. Es wurde in der Kälte ein Strom von 0,2 – 0,3 Ampère bei einer Klemmspannung von 2,0 – 2,5 Volt eingeschaltet und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Ohne den Strom zu unterbrechen, wurde mit Hülfe eines Hebers so lange ausgewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit fast nicht mehr sauer reagierte. Das an der Kathode abgeschiedene *metallische Kupfer* konnte bei ca 180 Grad getrocknet und sofort gewogen werden, während das an der Spirale nur lose haftende Bleisuperoxyd durch Glühen über der Flamme eines Bunsenbrenners reduziert und als *Bleioxyd* gewogen wurde.

Die stark eingedampfte – nötigenfalls durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite – Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit frisch bereitetem Schwefelammonium versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde in einigen Tropfen Königswasser gelöst, die Lösung zwecks Entfernung der überschüssigen Säure verdampft, mit salpetersäurehaltigem Wasser übergossen und tropfen-

[1]) Dies ist öfters von Analytikern, z. B. Chassaigne, übersehen worden. Bei Gegenwart von Silber scheidet sich aber Kupfer nicht quantitativ aus; durch Salzsäure wird Platin angegriffen.

weise mit Natriumkarbonatlösung bis zur bleibenden Trübung versetzt, letztere dann durch einige Tropfen Salzsäure zum Verschwinden gebracht.

Jetzt wurde in kaltem Wasser aufgeschlämmtes Bariumkarbonat so lange portionsweise hinzugegossen, bis trotz längeren Umschüttelns ein kleiner Überschuss davon am Boden des Kolbens ungelöst blieb. Unter öfterem Schwenken wurde der Kolben, mit einem Pfropfen verschlossen, einige Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, und die klare Flüssigkeit mehrere Male abdecantiert. Der schliesslich aufs Filter gebrachte Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, und das *Eisen* nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniak heiss gefällt und nass im Porzellantiegel verbrannt.

Die Trennung des Zinks – sofern solches vorhanden war – von Nickel und Kobalt geschah nach der Aussalzmethode von *Treadwell-Kramers*.

Das Filtrat von Ferrihydroxyd wurde mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert, 2 % Ammoniumchlorid hinzugegeben, und darauf wurde bei 50 Grad Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dem bei Vorhandensein von Zink entstandenen weissen Niederschlag wurde Zeit gelassen, unter Luftabschluss an einem warmen Orte sich abzusetzen, worauf er abfiltriert und mit ammoniumrhodanathaltigem Wasser ausgewaschen wurde, um weiter analog dem Kupfersulfid behandelt und als *Schwefelzink* zur Wägung gebracht zu werden.

Das nur in minimalen Quantitäten vorhanden gewesene *Kobalt* und *Nickel* wurde gemeinsam mittels Kalilauge nach Zusatz von Bromwasser gefällt, das Filter nass verbrannt, und der Niederschlag zwecks Entfernung des hartnäckig anhaftenden Alkali wiederholt mit Wasser extrahiert und im Roosetiegel mit Wasserstoff zu Metall reduziert.

Schon aus der blauen oder grünen Farbe des entstehenden Niederschlages konnten Schlüsse auf das Vorhandensein von Kobalt oder Nickel gezogen werden; bestätigt wurden die Beobachtungen durch nachheriges Prüfen mit Cyankalium und Kaliumnitrit.

Einmal kam bei Trennung des Eisens von *Nickel* das neue *Grossmann*'sche[1]) Verfahren zur Anwendung, das den bisher bekannten Methoden gegenüber den Vorzug hat, dass es weniger umständlich und zeitraubend ist. Es basiert auf der Nichtfällbarkeit von Ferrisalzen durch Ammoniak oder Kalilauge in der Kälte in weinsäurehaltiger Lösung, sowie auf der Eigenschaft des Nickels, mit Dicyandiamidinsalz eine in Ammoniak unlösliche Verbindung einzugehen.

Zu der von Kupfer befreiten, mit Salpetersäure oxydierten, möglichst wenig Ammoniumsalz enthaltenden Lösung wurde etwas Seignettesalz, darauf Ammoniak in starkem Überschuss gegeben. In der mit dem Nickelreagens versetzten braunen Lösnng trat nach Zusatz von 10% Kalilauge sofort ein Farben-

[1]) angegeben in der Chemiker-Zeitung Nr. 42 u. 74. 1907. Eine neue Bestimmungsmethode des Nickels und ihre Anwendung in der Analyse. Dr. H. Grossmann u. dr. B. Schück.

umschlag ins Gelbe ein. Der nach einigen Stunden in Form schöner gelber Nadeln auskrystallisierte Niederschlag wurde im Goochetiegel abfiltriert, abgesaugt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, bei 115 Grad getrocknet und als $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ zur Wägung gebracht.

Durch einfaches Aufkochen des Filtrats wurde das *Eisen* als Hydroxyd quantitativ ausgefällt, um, wie oben angegeben, weiter behandelt zu werden. –

Der beim Auflösen der Bronze in Salpetersäure unlösliche Rückstand von Metazinnsäure wurde jedesmal auf *Arsen* und Antimon untersucht. Ersteres war mit einer Ausnahme nur in Spuren vorhanden und machte sich beim Verbrennen des Filters durch seinen knoblauchartigen Geruch unangenehm bemerkbar. Seine Anwesenheit wurde durch die *Gutzeit*'sche Arsenprobe bestätigt.

Antimon, das sich durch weissen Rauch beim Erhitzen des Rückstandes von Zinnoxyd verriet,[1]) wurde von Zinn nach der Methode von *Rose* getrennt, indem der gesammte Rückstand mit Ätznatron und etwas Natriumnitrat geschmolzen und mit Alkohol behandelt wurde. Das Stannat wurde vom unlöslichen Natriummetantimonat abfiltriert und als Sulfid bestimmt. Das Antimonat musste in Salz- und Weinsäure gelöst werden, um mit Schwefelwasserstoff gefällt und als *Antimontrisulfid* bestimmt werden zu können. –

[1]) vergl. Fellenberg: Anmerkung zu Analyse Nr. 100.

Es erscheint angebracht, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass einige Analysen auf genau 100% berechnet sind. Diese Resultate sind nun nicht durch nachträgliche Korrektionen der wirklich ermittelten Prozentgehalte zustande gekommen. Vielmehr wurde von der Ermittelung des Anfangsgewichtes der zur Analyse verwendeten Legierung Abstand genommen, und es wurde dafür die Summe der gefundenen Metallmengen gleich 100% gesetzt und das Verhältnis der Gewichtsmengen der einzelnen Metall zu dieser Summe berechnet. Diese Methode wird bei Analysen vorgeschichtlicher – auch guterhaltener – Funde oft angewendet. Es ist ihr auch insofern eine Berechtigung nicht abzusprechen, als sie die wirklich ermittelten Mengenverhältnisse der Metalle angibt und die Fehlerquellen, die durch Verwendung mangelhaft reduzierter Erze und schlechten Guss bedingt sind, vollständig eliminiert. Bei korrodierten Funden bietet ein solches Verfahren die einzige Möglichkeit, den Prozentgehalt der einzelnen Metalle zu ermitteln. Diese Methode hat aber noch einen anderen wesentlichen Vorzug, dass sie nämlich den Vergleich der Analysenresultate untereinander wesentlich erleichtert oder überhaupt ermöglicht. Ein solcher Vergleich erscheint zwischen Ergebnissen von Analysen die 100% Metall und solchen, die nur 90% davon aufweisen, sehr schwierig.

Resultate der chemischen Untersuchungen.

Nr. 1, 2, 3, 4.

Fragmente einer Ciste,

die aus dem mit Nr. 29 bezeichneten Grabe in Giubiasco stammte, das der etruskischen Epoche angehört. Erhalten aus dem eidgenössischen Landesmuseum. Totalgewicht 172 g.

Die Fragmente bestanden aus dem gut erhaltenen Boden und Bruchstücken der Seitenwand. Letztere war aus mehreren Teilen zusammengesetzt, die durch Nieten miteinander verbunden waren. Das Material muss gut gewesen sein und ist offenbar von einem geschickten Kesselschmiede verarbeitet worden.

Die Seitenwand besteht aus ungemein gleichförmigem, fast papierdünnem Blech, das stellenweise trotz des hohen Alters die ursprüngliche Zähigkeit nicht eingebüsst hat und sich noch, ohne zu brechen, biegen lässt. Soweit die Bruchstücke erkennen lassen, scheint das Gefäss an der Seitenwand ausgebessert worden

zu sein. Aus den vorhandenen Fragmenten zu schliessen, hatte die Ciste die Form eines abgestutzten umgestürzten Kegels mit etwas eingezogenem Rande, der einen Durchmesser von mehr als 20 cm haben konnte. Der Bodensatz hat unten einen Durchmesser von 11 cm; die Höhe des Gefässes kann annähernd 40 cm betragen haben.

Oben schliesst die Ciste mit einem ungefähr 1 cm hohen, wulstig nach aussen etwas vorstehenden, röhrenartig nach innen umgeschlagenen Rande ab. Dieser Oberrand, der mit schöner blauer Patina überzogen ist, die nirgends die Farbe des Metalls durchschimmern lässt, ist um einen Kupferstreifen gelegt, der ebenfalls röhrenförmig gebogen ist und einen zweiten Kupferstreifen umschliesst, der S-förmig aussieht und mit einer grauen Substanz angefüllt ist, die leicht abbröckelt. Das Gefäss unterscheidet sich also darin von sonstigen Cisten, um deren Oberrand ein Draht – zuweilen auch nur ein Blechstück – aber röhrenförmig gebogen – aus Bronze oder Eisen gelegt ist. Die einzelnen Stücke, aus denen die Ciste besteht, lagern mit einem Rande von 1,6 – 2 cm übereinander und werden von unregelmässigen, in verschiedenem Abstande von einander angebrachten Nieten zusammengehalten. Oben am Rande ist noch die eine Hälfte eines Henkelrohres sichtbar. Die Gefässwand ist in einem schalenförmig getriebenen ca. 2 cm hohem Bodenstück eingelassen und mit diesem mittels elf Nieten befestigt. Der Abstand der Nieten von einander beträgt ungefähr 3,3 cm, ihre Entfernung vom Boden 1,2 bis 1,6 cm.

Das Gefäss scheint nicht als Prunkstück, vielmehr nur praktischen Zwecken gedient zu haben, und zwar wird es wohl als Wassereimer verwendet worden sein. Im Gegensatz zur Innenfläche, die fast gar keine Korrosion aufweist, ist die Aussenseite des Bodens stellenweise stark angegriffen; namentlich die Nieten sind mit einer dicken Schicht Patina bedeckt, die von dem weniger angegriffenen Boden absticht und darauf schliessen lässt, dass die Metallkomposition der Nieten eine andere ist, als die des Bodens.

Bemerkenswert ist, dass die Nieten nach aussen ungefähr 1 mm hervorragen und wie gewöhnliche, etwas unregelmässige Nagelköpfe aussehen, innen dagegen sorgfältig abgeklopft sind. Es unterscheidet sich darin die Ciste von sämmtlichen Hallstätter Funden, bei denen nach *Sacken*[1]) die Nieten „immer von aussen eingeschlagen und hier so sorgfältig verhämmert sind, dass sie nicht im Geringsten vorstehen, ja oft kaum sichtbar sind, während sie im Innern wenig verklopft sind und stark vorragen." –

Bei so dünnem Material war die Gefässwand natürlich sehr leicht zerbrechlich; es zeigen sich daher aus alter Zeit Ausbesserungen. Diese sind jedoch ziemlich unvollkommen und stechen von der sonstigen Bearbeitung ab; es ist Flickarbeit von unkundiger Hand.

---

[1]) pag. 93.

Es wurde untersucht:

Nr. 1.

Gut erhaltenes *Bodenstück* der Ciste.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Kupfer	91,81 Proz.	92,13 Proz.
Zinn	5,94 „	
Blei	1,05 „	0,94 „
Eisen	0,41 „	
Nickel	0,42 „	u. Spuren Kobalt.
	99,63 Proz.	

Nr. 2.

Seitenwand der Ciste.

Kupfer	84,56 Proz.
Zinn	10,59 „
Blei	3,48 „
Eisen	0,21 „
Nickel	0,89 „
	99,73 Proz.

Nr. 3.

Draht, um den die Seitenwand am Oberrand geschlungen war. Da er vollständig korrodiert war, musste er reduziert werden.

Kupfer	2,30 Proz.
Zinn	0,18 „
Blei	97,40 „
Eisen	0,12 „
	100,00 Proz.

Offenbar bestand der Draht aus Blei; alle anderen Metalle sind als Verunreinigungen aufzufassen, die von der um den Draht geschlungenen Seitenwand stammen. Da der

Draht nicht um den ganzen Rand geschlungen war, sondern nur an einer Stelle, die später ausgebessert worden war, scheint der Schluss gerechtfertigt zu sein, dass das Blei ein billiger Ersatz anderer Metalle war.

Nr. 4.

Niete, mit der Seitenwand und Boden zusammengehalten waren.

Kupfer	92,01 Proz.	
Zinn	7,83 „	
Eisen	0,14 „	Spuren Ni u. Co.
	100 Proz.	

Wie aus dem Resultat der Analysen zu ersehen ist, weisen die einzelnen Bestandteile der Ciste eine ganz verschiedene Zusammensetzung auf. Auffallend ist der bleierne Draht, der dem Oberrand einen Rückhalt geben sollte. Es ist nur einmal an einem Hallstätter Kessel die Verwendung von Bleidraht für den Rand von *Sacken* beobachtet worden.

Nr. 5.

Bruchstück eines *Armringes* aus der Hallstattperiode. Fundort: Castione. Grab Nr. 27. Erhalten vom Eidgenössischen Landesmuseum.

Kupfer	91,00 Proz.		90,78 Proz.
Blei	0,13 „		0,17 „
Zinn	7,81 „		7,60 „
Eisen	1,06 „	Spuren von Arsen.	0,98 „
	100,00 Proz.		99,53 Proz.

Das Armband war massiv, halbrund und besass Strichelverzierung. Das Material war sehr homogen und zähe.

Nr. 6.

Spiralförmig gewundener dicker Draht. *Bruchstück einer Fibel.* Stark korrodiert. Fundort: Giubiasco, galloromanisches Grab Nr. 322, um 50 v. Chr. Erhalten vom Eidgenössischen Landesmuseum.

Nach dem Reinigen erwies sich der Kern als Kupfer, das mit einer dicken gelben Metallschicht umgeben war.

Kupfer	83,96	Proz.
Zinn	1,08	„
Zink	13,27	„
Eisen	1,40	„
Blei	0,29	„
	100,00	Proz.

Das Analysenresultat ist insofern interessant, als es das Ergebnis archäologischer Forschungen bestätigt, indem der hohe Zinkgehalt darauf hinweist, dass hier ein römischer Fund vorliegt, der aus der Zeit stammt, als die römische Kultur anfing, die Schweiz in ihren Bereich zu ziehen. – Der niedrige Zinngehalt, der nicht absichtlich zugesetzt sein kann, ist ein Beweis dafür, dass zinnhaltiges Kupfer Verwendung fand.

Nr. 7.

Massiv gegossener *Ring* von unbekannter Bestimmung. Fundort: Giubiasco. Einzelfund. Erhalten vom Eidgenössischen Landesmuseum.

Kupfer	87,58	Proz.
Zinn	12,19	„
Blei	0,07	„
Eisen	0,16	„
	100,00	Proz.

Nr. 8 und 9.

Bruchstücke einer Fibel, gut erhalten, mit einem Anflug von dunkelgrauer Patina bedeckt. Fundort: Giubiasco, Grab Nr. 179. Etruskische Epoche. Erhalten vom Eidgenössischen Landesmuseum.

Nr. 8.

Massiver halbrunder *Ring* mit Disken verziert; homogen gegossen. Auffallend brüchig. Gewicht 19,9 g.

Kupfer	67,24 Proz.		67,48 Proz.
Zinn	3,83 „		4,04 „
Blei	26,34 „		26,56 „
Silber	0,19 „		0,21 „
Eisen	1,71 „	Spuren von Arsen und Nickel.	1,71 „
	99,31 Proz.		100,00 Proz.

Beim Auflösen in Salpetersäure kam ein Stückchen Holzkohle zum Vorschein!

Nr. 9.

Eichelförmiges Zapfenstück der *Fibel*, in das der Ring Nr. 8 genau passte.

Kupfer	78,82 Proz.	78,40 Proz.
Zinn	3,39 „	3,87 „
Blei	15,34 „	15,71 „
Silber	0,69 „	0,64 „
Eisen	1,76 „	1,38 „
	100,00 Proz.	100,00 Proz.

Nr. 10, 11, 12, 13.

Bläulich patinierte, gut erhaltene etruskische *Fibel*. Fundort: Giubiasco, Grab Nr. 183. Erhalten vom Eidgenössischen Landesmuseum. Gewicht 28 g.

Die vorliegende Form gehört zu dem weitaus häufigsten Typus. Die Fibel besteht aus einem beiderseits zugespitzten, in der Mitte schotenförmig ausgebauschten Bügel, der einerseits durch drei Windungen in den Dorn übergeht, andererseits in die etwas gewölbte Nut endigt.[1]) Der Bügel ist mit eingravierten Strichen, die in Form von Schneckenwindungen senkrecht zu seiner Achse laufen, verziert. Der Dorn ist sehr gut erhalten, so dass er jetzt noch federt, Dort, wo er, zu einer Platte ausgehämmert, mittels Nieten am Bügel befestigt ist, ist er mit einer Emailschicht von saftgrüner Farbe versehen.[2])

Das Metall hatte nicht das Aussehen von Bronze und war so spröde, dass es in Stücke zersprang, als man es in den Schraubstock einspannte, um ein Stück davon für die Analyse abzusägen. Es war ein Hohlguss; das Metall selbst hatte eine Dicke von nur $1-1^1/_2$ mm; nur die Enden waren massiv. Die Höhlung des Bügels war mit lufttrockenem ungebranntem gelben Thon ausgefüllt. Der Guss war absolut nicht homogen. An einzelnen Stellen war Blei in den Thon eingedrungen.

Man konnte deutlich ein Windloch sehen, das zum Ablassen der Gase während des Gusses bestimmt war und durch den ganzen Bügel ging. An seinen beiden Enden war das Loch mit Nägeln so sorgfältig verhämmert,

[1]) Eine ähnliche Fibel ist bei Sacken Tafel XIII Fig. 14 abgebildet.

[2]) Wie diese Emailverzierung zeigt, begnügten sich die alten Metallurgen nicht mit einer grossen Mannigfaltigkeit der Formen sondern legten auch hohen Wert auf die Farbe des Schmuckes. Während die Nuancen der Metallkompositionen sich nur in engen Grenzen bewegen konnten, gab ihnen das Email ein Mittel in die Hand, beliebige Farbentöne zusammenzustellen. —

dass vor dem Bruche die Nägel nicht bemerkt werden konnten. –

Da *Plinius* erwähnt, dass die römischen Metallgiesser den Thon, den sie zum Formen benutzten, mit Mehl abkneteten, um das ungleiche Schwinden und Reissen der Form während des Gusses zu verhindern, wurde der Thon mittels Jodkalium auf Stärke untersucht. Das Resultat fiel aber negativ aus.

Nr. 10.
Der Bügel der *Fibel.*

Die Analyse des Bügels verursachte grosse Schwierigkeiten, da einerseits die Bronze in Salpetersäure von vorgeschriebener Konzentration sich nicht auflösen wollte, bei Anwendung von stärkerer Salpetersäure auch Arsen und Zinn in Lösung gingen – der Gebrauch von Königswasser war wegen des vorhandenen Silbers ausgeschlossen – andererseits aber die Legierung nicht homogen war, so dass die einzelnen Analysen untereinander völlig verschiedene Resultate ergeben mussten.

Die erste Analyse ergab:

Zinn	5,50	Proz.
Kupfer	64,20	„
Arsen	6,66	„
Blei	21,30	„
Silber	0,44	„
Eisen	1,90	„
	100,00	Proz.

Im Laufe der folgenden Untersuchungen tauchten jedoch gewisse Bedenken gegen die Richtigkeit der Analyse auf: Arsenhaltige Bronzen bilden einen minimalen Prozentsatz der bisher veröffentlichten Analysen. Nur in

einigen wenigen hat der Gehalt an Arsen 1% überstiegen, nur in einem Falle hat er 3% erreicht.

Es wurde deshalb eine zweite Analyse gemacht. Als ein von Patina gereinigtes Stück von dem anhaftenden Spülwasser durch Trocknen befreit werden sollte, und zu diesem Zwecke auf eine erhitzte Asbestplatte gelegt wurde, schwitzte die Bronze kleine glänzende Kügelchen aus, die vollständig das Aussehen von Quecksilber hatten und mit steigender Temperatur an Grösse zunahmen. Sie unterschieden sich jedoch von Quecksilber durch ihre Härte – die es unmöglich machte, die Kügelchen mit dem Fingernagel zu zerdrücken – sowie durch ihre Unlöslichkeit in Salpetersäure.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Kupfer	67,40 Proz.				
Zinn	11,23,	5,85,	6,12,	4,05,	5,50 Proz.
Arsen	0,52 Proz.				2,77 „
Blei	17,81 „			16,69,	21,10 „
Silber	0,57 „				0,27 „
Eisen	1,69 „				
	99,22 Proz.				

Der wechselnde Zinngehalt zeigt die Unhomogenität des Gusses.

Nr. 11.

Niete, die den Dorn mit dem Bügel verband.

Kupfer	82 92 Proz.
Zinn	3,60 „
Blei	5,67 „
Eisen	5,36 „
	97,55 Proz.

Nr. 12.

Fibeldorn.

Kupfer	90,99	Proz.
Zinn	4,17	„
Blei	2,00	„
Eisen	0,26	„
Nickel	1,66	„
	99,08	Proz.

Nr. 13.

Runder *Drahtnagel,* mit dem das Windloch verstopft war. Er sieht aus, als wäre er durch ein nicht völlig rundes Loch gepresst worden.

Kupfer	90,66	Proz.
Zinn	4,21	„
Blei	1,30	„
	96,17	Proz.

Nr. 12 und 13 dürften von demselben Metalle gearbeitet sein.

Nr. 14.

Bruchstück eines massiv gegossenen *Fibelbogens.* Gut erhalten; dunkelgrüne Patina, gelbe Metallmasse. Fundort: Cerinasca, Grab 88. Aus dem eidgenössischen Landesmuseum erhalten.

Kupfer	84,96	Proz.
Zinn	12,27	„
Blei	0,25	„
Eisen	1,35	„
	98,83	Proz.

Nr. 15.

Drahtförmiges, mit bläulichem Email verziertes Bruchstück eines *Ohrschmuckes* der gallischen Epoche. Fundort: Giubiasco, Grab Nr. 302. Erhalten aus dem Eidgenössischen Landesmuseum.

Kupfer	87,89	Proz.
Zinn	9,57	„
Blei	1,89	„
Eisen	0,63	„
	99,98	Proz.

Nr. 16.

Bruchstück eines hohlgegossenen *Armringes*. Fundort Tiefenau bei Bern. Erhalten vom Berner Museum.

Bemerkenswert ist, dass das an der Innenseite stark korrodierte Metall nach dem Reinigen sich aus zwei deutlich von einander getrennten Schichten bestehend erwies. Die innere Schicht war kupferrot, während die sehr dünne äussere messinggelb aussah. Das zur Analyse vollständig aufgebrauchte Bruchstück ergab folgendes Resultat:

Kupfer	85,62	Proz.
Zinn	14,15	„
Eisen	0,07	„ Blei Spuren
	99,84	Proz.

Auffallend ist die Reinheit des Materials, das kein Silber, Nickel, Blei und nur unbedeutende Mengen Eisen aufweist. Offenbar stammte das Rohmaterial aus anderen Erzen, als die früher beschriebenen, aus dem Eidgenössischen Landesmuseum in Zürich bezogenen Bronzen.

Nr. 17.

Rundes *Scheibchen* mit einem Loch in der Mitte, durch das eine Niete ging, die sich bei der Analyse als Eisen erwies.

Kupfer	90,06 Proz.	
Zinn	9,62 „	Eisen Spuren.
	99,68 Proz.	

So merkwürdig es erscheint, dass Bronzegegenstände mit Eisen vernietet wurden, so ist diese Beobachtung schon öfters gemacht worden. Nach *Sacken* konnte wiederholt die Tatsache konstatiert werden, dass Bronzen, namentlich Gefässe, mit eisernen Nägeln und Nieten verhämmert waren. Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese Verwendung dem Eisen aus dem Grunde zuschreibt, weil es leicht hämmerbar ist und der Bronze gegenüber den Vorzug der Billigkeit hat. Daher wurde es bei späteren Reparaturen der durch viele Generationen in Gebrauch befindlichen Bronzen benutzt. —

Alle folgenden Analysen haben das gemeinsam, dass das zur Verfügung stehende Material vollständig korrodiert war, so dass metallische Bronze sich nicht mehr nachweisen liess. Naturgemäss gibt die Analyse solcher Funde kein richtiges Bild von ihrer ursprünglichen chemischen Zusammensetzung. Speziell der Kupfergehalt wird höher gewesen sein müssen, als es laut Analyse der Fall sein sollte.

Nr. 18.

Hellgrüne, vollständig korrodierte Bruchstücke von *Fussringen*, vermischt mit organischer schwarzer Substanz. Fundort: Münsingen Nr. 140. Erhalten aus dem Berner Museum.

Vor dem Gebläse erhitzt, entwickelte die Mischung unangenehm riechende weisse Dämpfe. Nach der Reduktion ballten sich die Zinnkügelchen zusammen, so dass man sie vom roten Kupfer deutlich unterscheiden konnte.

Kupfer	88,13	Proz.
Zinn	8,09	„
Blei	3,64	„
Kobalt	0,06	„
Eisen	0,08	„ Antimon Spuren.
	100,00	Proz.

Nr. 19.

Bruchstücke hohler, vollständig patinierter *Fussringe,* von hellgelbem Aussehen. Fundort: Münsingen. Nr. 121. Erhalten aus dem Berner Museum.

Kupfer	92,13	Proz.
Zinn	6,36	„
Blei	0,70	„
Eisen	0,70	„
Kobalt	0,10	„
	100	Proz.

Nr. 20.

Fragmente von *Fussringen*, vollständig von Patina durchdrungen. Form nicht mehr erkennbar. Fundort: Münsingen. Nr. 82. Erhalten aus dem Berner Museum.

Kupfer	74,27	Proz.
Zinn	24,88	„
Blei	0,52	„
Eisen	0,29	„
Kobalt	0,03	„
	100	Proz.

Offenbar ist der hohe Zinngehalt durch Wegspülung patinierten Kupfers entstanden.

Nr. 21.

Hohlgeschmiedete *Fussringe*, von hellgrüner Patina zerstört. Soweit die Form noch zu erkennen ist, war der Ring mit Buckeln versehen. Fundort: Münsingen. (96) Nr. 68. Erhalten aus dem Berner Museum.

Kupfer	88,95	Proz.
Zinn	8,24	„
Blei	0,80	„
Eisen	1,87	„
Kobalt	0,14	„
	100,00	Proz.

Nr. 22.

Gürtelkette, von unerkennbarer Form, mit organischen Resten – wahrscheinlich Knochen – vermischt. Fundort: Münsingen. Nr. 168. Erhalten aus dem Berner Museum.

Beim Erhitzen konnte man ein blaues Flämmchen bemerken und unangenehmen Geruch wahrnehmen.

Kupfer	66,28	Proz.
Zinn	9,34	„
Blei	22,69	„
Eisen	1,51	„
Kobalt	0,18	„
	100,00	Proz.

Nr. 23.

Fussringe von unbekannter Form, dunkelgrüner Patina, mit (Holz-?) Splitter gemischt. Fundort: Münsingen. Nr. 135. Erhalten aus dem Berner Museum.

Kupfer	83,89	Proz.
Zinn	15,58	„
Eisen	0,39	„
Blei	0,12	„
Kobalt	0,02	„
	100,00	Proz.

Der Gehalt an Kobalt, sowie das Fehlen von Silber, das allen Münsingerfunden gemeinsam ist, sprechen unzweideutig dafür, dass das Rohmaterial zu allen diesen Bronzen aus einer gemeinsamen Quelle bezogen worden sein muss.

Untersuchungen

vorgeschichtlicher Eisenfunde.

Angeregt durch die von Prof. *Rupe* und *H. Braune* veröffentlichten [1]) Resultate der Analyse eines Eisenfundes aus Castaneda sind wir an die Untersuchung mehrerer Eisenobjekte aus der La Tène Zeit herangetreten, um so die in der ersten Abhandlung besprochenen metallurgischen Kenntnisse der Etrusker auch bezüglich des Eisens näher zu erforschen.

Es sind – soweit uns die Literatur zugänglich war – bisher nur vereinzelte systematische Analysen von prähistorischem Eisen veröffentlicht worden; die Untersuchung mehrerer solcher Funde aus einer bestimmten Epoche erschien uns daher um so interessanter und lohnender, weil nur die Zusammenstellung mehrerer Analysenresultate aus derselben Zeit einigen Aufschluss zu geben verspricht über die Herkunft des Metalles, sein Alter, seine Verarbeitung und Verwendung.

Es wurden im Ganzen 8 Eisenfunde der chemischen Analyse unterworfen, und zwar wurden die vier massgebendsten Verunreini-

[1]) H. Rupe: Notiz über die chemische Untersuchung prähistorischer Gräberfunde von Castaneda. Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. Band XVIII. Heft 1.

gungen: Schwefel, Phosphor, Silicium und Kohlenstoff bestimmt.

Die chemischen Untersuchungen wurden nach erprobten Methoden, die auch die für wissenschaftliche Analysen erforderliche Genauigkeit verbürgen, ausgeführt. Bei der Auswahl der Methoden wurde daher weniger auf die Kürze der zu ihrer Ausführung notwendigen Zeit — ein Umstand, der für alle technischen Untersuchungen massgebend ist — gesehen, als vielmehr auf die Exaktheit, mit der die einzelnen Bestandteile ermittelt werden können.[1])

So wurde im Allgemeinen den gewichtsanalytischen Verfahren der Vorzug gegeben, da sie ein objektiveres Urteil gestatten, als die von subjektiver Beobachtung abhängigen kolorimetrischen Methoden. Nur bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wurde eine Ausnahme gemacht, einerseits deshalb, weil das von uns angewandte kolorimetrische Verfahren vielfach erprobt und immer als sehr genau bezeichnet worden ist, vor allem aber aus dem Grunde, weil diese Methode nur geringe Eisenmengen erfordert und uns daher ermöglichte, von dem nur in kleinen Mengen vorhandenen Material jedesmal drei Proben auszuführen und auf diese Weise die Unhomogenität des Metalls darzutun.

[1]) Wir wendeten bei der Untersuchung des Eisens besondere Vorsicht an, eingedenk der Worte Felix Bischoff's: „Es sei eine allgemein bekannte und allerseits beklagte Tatsache, dass nur ausnahmsweise Analysen ein- und desselben Eisens, wenn sie von zwei verschiedenen Laboratorien herrühren, so ausreichende Übereinstimmung in ihren Resultaten zeigen, wie es das tatsächliche Bedürfnis verlangt. Das ist auch bei Chemikern allerersten Ranges der Fall.“ (Stahl und Eisen 22. 719—27 und 754—59).

Schwefel wurde nach dem *Schulte*'schen Verfahren bestimmt, wobei der von Schulte vereinfachte Apparat zur Anwendung kam. Es wurden 5 – 10 g Eisenspäne in einem $^1/_2$ Liter fassenden Rundkolben mit einem Gemisch von Salz- und Schwefelsäure,[1]) das aus einem Tropftrichter langsam dazu gegeben wurde, behandelt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wurde zusammen mit den anderen entstandenen Gasen in eine mit Wasser gefüllte Vorlage geleitet, aus der er dann in eine Cadmiumacetatlösung übergetrieben wurde, wo er mit Cadmium als Schwefelcadmium ausfiel. Um die Schwefelwasserstoffgase vollständig in die Acetatlösung zu leiten und ein Zurücksteigen der Flüssigkeiten zu verhindern, wurde nach dem Eintropfen der Säure durch den ganzen Apparat vom Tropftrichter aus ein kontinuierlicher Strom von Kohlensäuregas geleitet, der eine Waschflasche mit Kupferacetatlösung passierte, wo er von etwaigen Spuren von Schwefelwasserstoff befreit wurde. Dieser Niederschlag wurde mit einer Kupfersulfatlösung versetzt und das entstandene Schwefelkupfer sammt Filter bei Luftzutritt geglüht und als Kupferoxyd zur Wägung gebracht.[2])

---

[1]) Nach A. Ledebour (Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. 8. Auflage von W. Heike. Braunschweig 1908.) wird dazu Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 verwendet; doch erwiesen von uns angestellte Vorproben, dass das Eisen sich nicht immer vollständig auflösen wollte, deshalb wurde nach dem Vorschlage von Campredon auf je 1 g aufzulösendes Eisen 18 ccm eines Gemisches aus 2/3 verd Salzsäure (1 : 3) und 1/3 verd. Schwefelsäure (1 : 5) angewandt, wodurch eine rasche und vollkommene Auflösung erzielt wurde. Vgl. Georg Lunge Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

[2]) Von der Genauigkeit dieser Methode konnte sich Verfasser dadurch überzeugen, dass er den Schwefelgehalt eines

1 Gewichtsteil Cu O entspricht 0,4028 Gewichtsteilen S.[1])

Phosphor wurde nach dem *Meinecke*'schen Verfahren[2]) bestimmt, und zwar wurde er zusammen mit Silicium ermittelt. Es wurden 4–5 g Eisen in Salpetersäure von 1,18 spez. Gewicht gelöst und die Lösung sammt der ungelöst gebliebenen Kieselsäure in einer Porzellanschale auf dem Sandbade zur Trockene eingedampft. Die noch heisse Schale wurde mindestens $^1/_2$ Stunde auf einer sandfreien Stelle des Sandbades vor dem Gebläse stark geglüht, die abgekühlte Masse in conc. Salzsäure (es erforderten je 1 g angewandten Eisens 8 ccm Salzsäure) gelöst und abermals eingedampft. Die jetzt in Salzsäure gelöste Masse wurde in einem Masskolben von 100 ccm Inhalt bis zur Marke verdünnt und durch ein trockenes Filter abfiltriert. Das die Kieselsäure enthaltende Filter wurde zur Seite gestellt, um auf Silicium später untersucht zu werden. – Dem Filtrat wurden mittels Pipette 25 ccm entnommen, in einer Porzellanschale auf einen kleinen Rest eingedampft, dann allmählich unter Umrühren in eine auf 70 Grad C. erwärmte Ammoniummolybdatlösung gegossen und an einem warmen Orte 20 Minuten stehen

modernen Eisens von für ihn unbekannter Zusammensetzung auf 0,02827 und 0,0276 % bestimmte, während wiederholte Analysen die vorher von anderer Seite gemacht waren, 0,0276 % S ergeben hatten, mithin eine Differenz von 0,00067 bezw. 0,000 % S vorlag.

[1]) Nach George T. Dougherty: Beiträge zur Eisenanalyse geben alle S-Bestimmungen im Eisen, die auf der Entwickelung von H_2S beruhen, zu niedrige Resultate und zwar um 0,005—0,025 %; trotzdem haben wir es vorgezogen, die zuweilen angewandte Korrektur von 0,01 % nicht anzubringen.

[2]) Meinecke Chemiker-Zeitung 1896. Nr. 13.

gelassen. Nach dieser Frist wurden 2 – 3 ccm der über dem Niederschlage befindlichen klaren Flüssigkeit mit ebensoviel Molybdatlösung geschüttelt. Da in dieser Lösung niemals die Bildung eines Niederschlages bemerkt werden konnte, so war dies ein Zeichen, dass aller Phosphor ausgefällt war, und es konnte in der Hauptlösung der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden, worauf er noch nass im Porzellantiegel vorsichtig getrocknet, schwach geglüht und als eine Verbindung von der Zusammensetzung $24MoO_3 . P_2O_5$ gewogen wurde, der ein Phosphorgehalt von 1,723 % entspricht.

Die auf dem zur Seite gestellten Filter vorhandene *Kieselsäure* samt Graphit wurde sorgfältig mit Wasser bis zum Aufhören der Eisenreaktion ausgewaschen, im Platintiegel geglüht, mit Natriumkaliumkarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst, zur Trockene eingedampft, die Kieselsäure mit Salzsäure ausgefällt, im Platintiegel geglüht und als Kieselsäureanhydrid gewogen. – 100 Teile SiO_2 entsprechen 47,07 Teilen Si.

Die Bestimmung des *Kohlenstoffgehalts* wurde auf kolorimetrischem Wege nach dem *Eggertz*'schen Verfahren ausgeführt, dessen Wesen darin besteht, dass beim Auflösen des schmiedbaren Eisens in heisser Salpetersäure neben dem Eisen auch die Carbidkohle aufgelöst wird, die der Eisenlösung eine braune Färbung verleiht, deren Intensität in geradem Verhältnis zum Prozentgehalt der gelösten Carbidkohle steht. Durch Verdünnen der

Lösung kann man sie daher gleich stark machen einer Lösung eines „Vergleichsstahles", dessen Kohlenstoffgehalt bekannt ist. Aus den Raummengen der beiden Lösungen, den Gewichtsmengen der aufgelösten Eisenstücke, sowie dem bekannten Kohlenstoffgehalt des Vergleichsstahles kann der gesuchte Kohlenstoffgehalt leicht berechnet werden.

Zur Ausführung der Bestimmung wurden 2 „Vergleichsstähle" (wir verdanken diese Proben von „Flusseisen" dem freundlichen Entgegenkommen der Firma Gebr. Röchling in Basel) benutzt von 0,21 und 0,061 % Kohlenstoffgehalt. Von diesen sowohl wie von allen zu untersuchenden Eisenproben wurden 0,1 g abgewogen, in Reagensröhren im Paraffinbad in 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,20 gelöst und in für diesen Zweck besonders konstruierte Messröhren gespült. Diese Messröhren wurden nun in einer Kiste, deren Boden durch Pauspapier ersetzt war, in der Weise aufgestellt, dass sie gleich weit von der Papierwand entfernt waren. Schaute man durch die Öffnung des Deckels in die Kiste hinein, und betrachtete den Inhalt der Messröhren gegen das Licht, so hatte man es in der Hand, durch Verdünnen der einen oder anderen Lösung in beiden genau dieselbe Nuance zu erzielen, und es brauchten dann nur die Inhalte beider kalibrierten Röhren abgelesen zu werden. – Der gesuchte Kohlenstoffgehalt ist gleich dem Produkt aus dem Kohlenstoffgehalt der Vergleichslösung und der Menge der zu prüfenden Lösung, dividiert durch den Mengengehalt der Vergleichslösung.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

Nr. 1.

Sehr gut erhaltene *Sichel.* – Rückenlänge 29 cm, grösste Breite 5,2 cm, grösste Dicke am Rücken, der etwas verstärkt war, 3,2 cm. Gewicht 157 g. – Erhalten aus dem Landesmuseum in Zürich.

An der Schneide, die etwas korrodiert ist, sind deutlich die einzelnen Schichten von sehr hartem Eisen zu erkennen, aus denen die Sichel zusammengeschweisst war, und die jetzt durch Rost von einander getrennt sind. – Es wurde darauf geachtet, ob die Sichel gezahnt war, wie es zuweilen der Fall war; der erhaltene Teil der Schneide wies aber keine Zähne auf.

Die Untersuchungen ergaben:

0,00906	Proz.	S
0,1495	„	P
0,03385	„	Si
0,1508 0,4465 0,7241	„	C

Nr. 2.

Fragmente einer fast vollständig verrosteten *Sichel* von der Form wie Nr. 1. Totalgewicht 52,6 g. Fundort: Giubiasco; römisches Grab Nr. 375. Erhalten aus dem Landesmuseum in Zürich.

Im Gegensatz zu Nr. 1 war das Eisen weich und dehnbar. – Es liess sich nur ein kleiner Kern von rostfreiem Eisen gewinnen,

so dass von einer Schwefelbestimmung Abstand genommen werden musste.

Die Analysen ergaben:

0,03779 Proz. P
0,03835 „ Si
0,1834 }
0,1982 } „ C
0,2062 }

Nr. 3.

Blechstücke bis 2,1 mm dick. Totalgewicht 26,2 g. Erhalten aus dem Eidgenössischen Landesmuseum in Zürich.

Bezeichnet war der Fund als Fragmente einer Ciste; bei näherer Betrachtung kam man aber zu der Überzeugung, dass es nicht die Überreste eines Gefässes, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eines Brustharnisches sein müssen. Zwei aneinandergrenzende Seiten waren nämlich etwas dicker geschmiedet und wiesen keine Löcher von Nieten auf, die sie – falls das Blech eine Kesselwand gebildet hätte – mit dem Bodensatz hätten verbinden müssen. Auch war die Ausbuchtung nicht so regelmässig, wie sie bei einem Gefäss unbedingt sein müsste, vielmehr scheint das Blechstück den Teil eines Harnisches gebildet zu haben, der vom Schlüsselbein ausgeht, durch Hals- und Armöffnung begrenzt wird und bis in die Gegend der Brustwarze reicht. – Solche Brustharnische aus Eisen trugen nach *Beck*[1]) die etruskischen Krieger; doch sind heute nur wenige erhalten, da der Rost die meisten verzehrt hat. –

[1]) L. Beck: Die Geschichte des Eisens I. 1884. pag. 478.

Der Rand der Bruchstücke, der etwas dicker als das Blech war, bestand aus zwei Schichten, die aufeinander geschmiedet waren, und die jetzt eine dünne Rostschicht trennte.

Das Ergebnis der Analysen war folgendes:

0,01779	Proz.	S
0,01491	„	P
0,04204	„	Si
0,1567		
0,1405	„	C
0,1658		

Nr. 4.

Henkelring einer Ciste. Totalgewicht 98 g. Erhalten aus dem Landesmuseum in Zürich.

Das Material war sehr gut verarbeitet, da es beim Zersägen absolut keine Risse aufwies, und nur von einer dünnen Schicht, die schwarz war wie Fe_3O_4 bedeckt.

Es wurde ermittelt:

0,00504	Proz.	S
0,02234	„	P
0,06492	„	Si
0,1498		
0,2247	„	C
0,3491		

Nr. 5.

Bruchstück eines dicken *Drahtes* von 0,8 cm Durchmesser, um den der Rand einer bronzenen Cistenwand geschlungen war. Fundort: Cerinasca, etruskisches Grab Nr. 39. Erhalten aus dem Landesmuseum in Zürich.

Das Material zeigte beim Zersägen einen Riss, war aber sonst gut verarbeitet.

Das Resultat der Analysen war folgendes:

0,09425 Proz. S
0,03679 „ P
0,1676 „ Si

Aus Mangel an Material konnte eine Kohlenstoffbestimmung nicht vorgenommen werden.

Nr. 6.

Dicker *Draht*, wahrscheinlich Bruchstück eines Armringes. Fundort: Tiefenau bei Bern. Erhalten aus dem Berner Altertumsmuseum.

Er wies auf:

0,01091 Proz. S
0,1171 „ P
0,02080 „ Si
0,06046 }
0,06370 } „ C.
0,06586 }

Nr. 7.

Nagel, viereckig, 7,6 cm lang, der Kopf hat einen Durchmesser von 3,4 cm. Totalgewicht 76 g. Das Material ist so gut erhalten, dass es den Eindruck macht, als wäre es ein neuzeitiger Fund. Fundort: Le Mont Terri bei Cornol, obere gallisch-römische Fundschicht. Erhalten aus dem Berner Altertumsmuseum.

Die Analysen hatten folgendes Ergebnis:

0,01411 Proz. S
0,3005 „ P
0,03105 „ Si
0,07011 }
0,1370 } „ C.
0,3694 }

Nr. 8.

Nagel. Gewicht 56 g. Länge 8,2 cm, Durchmesser des Kopfes 3 cm; sonst alle Angaben wie bei Nr. 7. Fundort: Tiefenau bei Bern.

Die Untersuchungen wiesen auf:

0,0132	Proz.	S
0,1573	„	P
0,03683	„	Si
0,1199 | 0,3318 | 0,5503	„	C.

Der Übersichtlichkeit halber lassen wir auf folgender Seite noch einmal eine Zusammenstellung der Analysenergebnisse folgen.

Zum Vergleiche führen wir auch die Analyse eines Drahtes an, um den der obere Rand eines Bronzeeimers geschlagen war, der aus derselben Zeit wie die von uns untersuchten Funde stammt, und von *H. Braune* analysiert worden ist. Seine Ätzfiguren sind auf Tafel I. in Fig. E und F abgebildet.

Aus den angeführten Analysen lasssen sich einige Schlüsse sowohl hinsichtlich des Ursprungs des Metalles, als seiner Erzeugung und Verwendung ziehen.

Da der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Eigenschaften des Eisens bei Weitem den aller anderen Elemente übersteigt, so bildet die Menge des Kohlenstoffes im Eisen gewissermassen den Gradmesser seiner technischen Verwendbarkeit, wie dies Tabelle II.*) veranschaulicht.

*) Auszug aus Karmarsch u. Heeren Technisches Wörterbuch Band 2.

Tabelle I.

Nr.	Benennung des Gegenstandes:	Proz. S	Proz. P	Proz. Si	Proz. C	Die Aetzfiguren sind abgebildet in Fig.:
1.	Sichel	0,00906	0,1495	0,03385	0,1508 0,4465 0,7241	G.
2.	Sichel		0,03779	0,03835	0,1834 0,1982 0,2062	
3.	Blechfragmente	0,01779	0,01491	0,04204	0,1567 0 1405 0,1658	
4.	Henkelring	0 00504	0,02234	0,06492	0,1498 0,2247 0,3491	C. und D.
5.	Cistenrand	0,09425	0,03679	0,1676		B.
6.	Armring	0,01091	0,1171	0,02080	0,06046 0,06370 0,06586	H. und J.
7.	Nagel	0,01411	0 3005	0,03105	0,07011 0,1370 0,3694	K. und L.
8.	Nagel	0,0132	0,1573	0,03683	0,1199 0,3318 0,5503	
9.	Draht	0,-0,012	0,057	0,005-0,08	0,14-0,18	E. und F.

Tabelle II.

Nr.	Kohlenstoff in Prozenten.	Bezeichnung der Eisensorte:	Schmelzpunkt:	Schmied- und Schweissbarkeit:	Sonstige typische Eigenschaften:
1.	2,0—5,0	Roheisen	1050 Grad	nicht schmiedbar	spröde: beim Erhitzen plötzlich schmelzend
2.	2,3	Gusseisen		nicht schmiedbar	spröde
3.	1,2	Harter Stahl	1300 „	sehr schwer schmiedbar, nicht schweissbar	spröde, sehr fest, sehr gut härtbar
4.	0,6	Weicher Stahl	1400 „	schmiedbar, schwer schweissbar	etwas dehnbar, gut härtbar
5.	0,1	Schmiedbares Eisen	1600 „	sehr gut schmiedbar und schweissbar	sehr gut dehnbar und zäh, nicht härtbar

Wie Tabelle II zeigt, sind unter den von uns analysierten Eisenfunden von den fünf Eisensorten nur die zwei kohlenstoffärmsten — weicher Stahl und schmiedbares Eisen — vorhanden. Bekanntlich wird ja das Gusseisen erst seit Beginn des 15. Jahrhunderts fabriziert.[1]) Die Herstellung des Eisens machte dem vorgeschichtlichen Hüttenmanne deshalb so grosse Schwierigkeiten, weil er mit seinen primitiven Apparaten nur kohlenstoffarmes Produkt herstellen konnte, dieses aber so überaus schwer schmelzbar ist,[2]) dass es erst in allerjüngster Zeit gelungen ist, dasselbe zu schmelzen.

Aber auch heutzutage wird Eisen in ganz reinem Zustande nicht gewonnen, einerseits, weil dies in grossem Masstabe unmöglich ist, vor allem aber deshalb, weil reines Eisen seiner Weichheit und geringen Festigkeit wegen nur sehr geringe technische Anwendung hat, während dagegen ein gewisser Kohlenstoffgehalt dem Eisen wertvollere Eigenschaften verleiht, die es zu den mannigfaltigsten Zwecken verwendbar machen.

Der Kohlenstoff ist aber nicht das einzige Element, welches die physikalischen Eigenschaften des Eisens in günstigem Sinne beeinflusst: durch Einführung kleiner Mengen von Silicium hat man es in der Hand, den Kohlenstoff teilweise zu ersetzen, ohne dadurch die

---

[1]) vgl Zeitschrift für Ethnologie 1907 pag. 334 - 381: Die Erfinder der Eisentechnik... v. Woldemar Belck.

[2]) Der Schmelzpunkt des reinen Eisens ist bisher nicht einwandfrei bestimmt worden; er liegt nach Pouillet bei 1550 Grad, nach Daniell bei 1587 Grad, nach Pictet bei 1600 Grad und nach Carnelley bei 1804 Grad.

Güte des Eisens zu beeinträchtigen. Bei der Beurteilung und beim Vergleich von Eisensorten kommt daher neben dem Kohlenstoffgehalt auch der Zusatz von Silicium in Betracht, wenn es sich um Festigkeit und Härte des Eisens handelt. Dieses ist namentlich beim vorgeschichtlichen Eisen zu beachten, da die moderne Technik fast siliciumfreies Material zu liefern imstande ist. Nun ist der Siliciumgehalt unserer Eisenfunde zwar nicht so übermässig gross, aber dem modernen Produkte gegenüber immerhin hoch genug, um die physikalischen Eigenschaften des Eisens beeinflussen zu können. Diesem Umstande ist wohl auch die auffallende Tatsache zuzuschreiben, dass die Analyse der Blechfragmente (Nr. 3), die – ihrer Härte nach zu schliessen – einen weit grösseren Kohlenstoffgehalt aufweisen sollten, nur 0,14 – 0,17% Kohlenstoff ergab. Offenbar hat der Siliciumgehalt die Festigkeit und Härte des Eisens verstärkt.

Nach *Graham Otto*[1]) liegt die Grenze zwischen den kohlenstoffreicheren Sorten des schmiedbaren Eisens, die sich durch starkes Erhitzen und darauffolgendes Abkühlen härten lassen und zu Stahl werden, und den kohlenstoffärmeren, nicht härtbaren Sorten, dem „Schmiedeeisen", bei 0,5% Kohlenstoffgehalt. Diese Grenze wird aber durch einen geringen Zusatz von Silicium beträchtlich nach unten verschoben, und daher können wir sowohl die Sichel (Nr. 1), als auch die Blechfragmente (Nr. 3) als Stahl ansprechen, obwohl letztere nicht die für moderne Erzeugnisse erforder-

[1]) Graham Otto. Lehrbuch der anorganischen Chemie.

lichen Kohlenstoffmengen enthalten. Jedenfalls zeugen die Festigkeit und Härte beider Fundobjekte davon, dass sie künstlich gehärtet worden sind, und die Sichel (Nr. 1) zeigt heute noch die Elastizität des Stahles in hervorragendem Masse.

Beim Henkelring (Nr. 4), der den Höchstgehalt an Silicium aufwies (0,065%) zeugt umgekehrt seine Dehnbarkeit dafür, dass er nicht gehärtet war. (Hier wird wohl aber auch der im Verhältnis zum Kohlenstoffgehalt sehr grosse Zusatz von Silicium die Wirkungen des Kohlenstoffs herabgesetzt haben).

Zu den durchaus schädlichen Nebenbestandteilen des Eisens gehören vor allem Schwefel und Phosphor. Beide Verunreinigungen kann das Metall entweder den Erzen verdanken, die in einigen Gegenden schwefel- und phosphorhaltig sind, oder auch — allerdings zum geringeren Teile — den aus den verwendeten Kohlen resultierenden Aschenbestandteilen, die beim Berühren mit glühendem Eisen in letzteres übergehen und dort höchst schädliche Eigenschaften hervorrufen, die es erst in der Neuzeit durch rationelle Prozesse zu entfernen gelungen ist.

Schwefel verursacht schon in geringen Mengen die Erscheinung des Rotbruches und vermindert die Härtbarkeit und Dehnbarkeit des Eisens in rotglühendem Zustande. Schwefelhaltiges Material setzt daher der Bearbeitung grossen Widerstand entgegen, zeigt Kanten und Risse, die auch durch sorgfältigste Verarbeitung nicht zu umgehen sind. Versuche[1])

[1]) Stahl und Eisen 1882. pag. 227.

von *Wasum* in Bochum haben ergeben, dass bei Flusstahl die Grenze des zulässigen Schwefelgehaltes zwischen 0,158 und 0,201 % liegt; gewöhnlich wird sie jedoch bei 0,12 % angenommen. In unseren Funden übersteigt der Schwefelgehalt nirgends 0,094 %, und man wäre danach versucht, ihn ganz unschädlich zu nennen. Wenn man aber in Erwägung zieht, dass unser Eisen niemals in geschmolzenem Zustande gewesen ist, also auch nicht homogen sein kann, so wird man erkennen, dass die 5—10 g die zur Schwefelbestimmung verwendet wurden, nur einen Durchschnittswert ergeben können. Es wird einerseits nicht an Stellen fehlen, wo der Schwefelgehalt kleiner sein und daher keinen Einfluss auf die Struktur ausüben wird, andererseits wird aber der Schwefel dort, wo er sich etwas anreichert, das Eisen rotbrüchig machen können.

Es ist nun interessant, konstatieren zu können, dass der Befund, wie er bei den vom Mechaniker gemachten Längs- und Querschnitten zu Tage trat, den Ergebnissen der chemischen Untersuchungen vollständig entspricht.

Der in Tafel I. Fig. B. abgebildete[1]) Querdurchschnitt des Cistendrahtes (Nr. 5), der den höchsten Schwefelgehalt aufweist, zeigt deutlich die Folgen übermässig hohen Schwefelzusatzes in Form eines dunklen Risses, der schon beim Schmieden vor 2000 Jahren entstanden sein muss und sich bis auf den heutigen Tag so gut erhalten hat, weil er gegen Luft abge-

---

[1]) Alle Figuren sind in siebenfacher Vergrösserung ausgeführt.

schlossen war. Den Gegensatz hierzu bilden die schwefelärmsten Eisenstücke, die Sichel Nr. 1 Tafel II. Fig. G mit 0,009 % Schwefel und der Henkelring Nr. 4 Tafel I. Fig. C und D mit 0,005 % Schwefel. Beide zeigen eine durch keine Risse unterbrochene gleichmässig ebene Fläche, deren Homogenität nur durch den „Vergleichsstahl", dessen Abbildung Tafel I. Fig. A bringt, übertroffen wird. Bei der Sichel Nr. 1 ist das vollständige Fehlen des Rotbruches um so charakteristischer, da sie aus vielen einzelnen Platten zusammengeschmiedet wurde, wobei sehr leicht Risse hätten entstehen können.

Einen weit weniger schädlichen Einfluss als Schwefel übt ein gewisser Zusatz von Phosphor auf das Eisen aus. Immerhin kann diese Verunreinigung, wenn sie mehr als $^1/_2$ % beträgt, die Ursache des Kaltbruches sein. Im allgemeinen ist in unseren Analysen der Phosphorgehalt kein hoher. Offenbar waren die Erze, aus denen unsere Eisenobjekte hergestellt sind, sowohl schwefel- wie phosphorfrei.

Eine Ausnahme bilden hier die beiden Nägel, die sich durch relativ hohen Phosphorgehalt vor den anderen Funden auszeichnen. Da diese Nägel einem anderen Gräberkomplex entnommen sind, als sämmtliche übrigen Funde, da ihre Verarbeitung auch von der der anderen etwas abweicht, die Analysenergebnisse beider Nägel dagegen eine grosse Ähnlichkeit unter einander aufweisen, so wird man nicht fehl gehen, wenn man die Vermutung ausspricht, dass beide Nägel aus denselben Erzen hergestellt sind, diese Erze wiederum aus einer anderen Gegend stammen und von anderen

Schmieden bearbeitet worden sind als diejenigen, die als Rohprodukt für sämtliche übrigen Funde gedient haben. Da nun die Mehrzahl der von uns analysierten Eisenfunde nach dem Ergebnis der bisherigen archäologischen Forschungen als etruskische Arbeit aufgefasst werden muss, die beiden Nägel dagegen einer gallo-römischen Fundschicht entnommen sind, so ist wohl der Schluss berechtigt, dass die Römer dieser Zeit ihr Eisen nicht aus Etrurien bezogen.

Nach *Braune*[1]) berechnet man in Schweden den Phosphorgehalt, der aus den Brennstoffen in das Eisen übergeht, auf 0,01 – 0,015 % wenn Kohlen von Fichtenholz zur Verwendung kommen. Da nun die alten Methoden der Eisengewinnung sehr unrationell waren und daher wohl zehn mal mehr Brennstoff erforderten, so würde sich der von uns ermittelte Phosphorgehalt leicht erklären lassen.

Der vorhandene Phosphor wird wohl keine nachteiligen Wirkungen ausgeübt haben; denn die Mengen Phosphor, die erforderlich sind, um Eisen kaltbrüchig zu machen, müssen schon ziemlich bedeutend sein, sich etwa auf 0,5 % belaufen, während bei unseren Funden der Phosphorzusatz 0,3 % nicht überschreitet. Im Gegenteil, der Phosphor wird wohl – im Gegensatz zu Schwefel – in solch kleinen Mengen insofern günstig auf das Eisen eingewirkt haben, als er dessen Schweissbarkeit erhöht hat.[2])

[1]) Hjalmar Braune. Eine Untersuchung von prähistorischem Eisen aus Castaneda. Basel 1905.

[2]) vgl. Karmarsch und Heeren Technisches Wörterbuch 2. pag. 781. Tabelle über den Einfluss der Beimengungen auf die Eigenschaften von Schmiedeeisen und Wedding, Handbuch der Eisenhüttenkunde. II. Auflage. I. 27.

Der wichtigste Bestandteil aller eruierten Beimengungen ist unzweifelhaft der Kohlenstoff. Dieser kann nun in verschiedener Gestalt im Eisen vorhanden sein, von denen gewöhnlich mehrere neben einander teils in freier, teils in chemisch gebundener Form anwesend sind. Nach dem heutigen Stande der metallurgischen Technik kennt man von diesen Formen den Graphit nebst der Temperkohle – die sich Lösungsmitteln gegenüber gleich dem Graphit verhält und deshalb nur gemeinsam mit letzterem bestimmt werden kann — dann die Carbidkohle und die Härtungskohle.[1]) Bei der grossen Bedeutung des Kohlenstoffs für die physikalischen Eigenschaften des Eisens haben wir uns damit nicht begnügt, ihn quantitativ nachzuweisen, sondern versuchten es auch, seine Verteilung im Eisen näher zu erforschen. Schon die Resultate unserer Analysen, von denen immer drei angegeben wurden, weisen darauf hin, dass der Kohlenstoff in den einzelnen Eisenteilen sehr ungleichmässig verteilt ist.

Um diese Verteilung deutlicher erkennen zu können, wurden Aetzfiguren hergestellt. Zu diesem Zwecke wurden Längs- und Querschnitte durch einzelne Eisenobjekte gemacht, die betreffenden Flächen dann sorgfältig geschliffen und mit Englischrot oder Bimssteinpulver poliert. Darauf wurden diese Flächen einige Minuten der Einwirkung von in Alkohol verdünnter Salz- oder Pikrinsäure ausge-

---

[1]) Dr. ing, E. Preuss. Die Grundlagen der mikroskopischen Untersuchungen des Eisens. Berlin 1908.

setzt. Es löste sich das blanke Eisen unter Wasserstoffentwickelung, während der in Säure unlösliche dunkle Kohlenstoff zum Vorschein kam und nach dem Auswaschen sofort in siebenfacher Vergrösserung photographiert werden konnte. Die Reproduktionen dieser Photographien sind in zwei Tafeln dieser Abhandlug beigefügt. Nicht die Menge der dunklen Kohlenstoffstreifen ist für uns von Bedeutung, weil sie ja von der Dauer der Einwirkung des Aetzmittels abhängt, sondern ihre Verteilung. Und diese ist höchst charakteristisch.

Zunächst ist ein völliger Mangel an Widmannstättenschen Figuren zu konstatieren – ein deutlicher Beweis dafür dass keines der photographierten Eisenobjekte aus Meteoreisen gefertigt ist, wie es nach Beck zuweilen bei barbarischen Völkern geschah.

Die ganz schwarzen Stellen, die sich nicht dicht am Rande befinden, daher nicht vom Roste herstammen können, sind Löcher, die dadurch entstanden sind, dass die spröde Schlacke ausgebrochen ist. Die schwarzen Risse in Fig. *F* und vor allem in Fig *B* sind klassische Beispiele von Rotbruch.

Fig. *C* und *D* (Nr. 4) sind relativ sehr homogen und zeugen entweder von einer für damalige Zeiten sehr guten Verarbeitung des Materials – der Draht ist offenbar sehr oft geglüht und gut ausgehämmert worden – oder aber – was wohl in Hinsicht darauf, dass es sich um einen einfachen Eisendraht handelt, sehr wahrscheinlich ist – von der Homogenität und Reinheit des verwendeten Rohstoffes.

Die schon bei Besprechung der Analysenergebnisse angedeutete Annahme, die mit dem Unterschiede zwischen den beiden Nägeln einerseits und sämtlichen übrigen Funden andererseits begründet wurde, findet eine weitere Bestätigung in den Aetzfiguren. Fig. *L*, die den Längsschnitt durch den Nagel Nr. 7 darstellt, unterscheidet sich deutlich von allen anderen Figuren durch die prägnante streifenförmige Struktur der dunklen kohlenstoffreicheren Partien.

Die Unhomogenität der einzelnen Eisenobjekte tritt recht anschaulich hervor, wenn man sie mit einem modernen Flusseisen (Fig. *A*) vergleicht, das bezüglich des Kohlenstoffgehaltes von ihnen gar nicht abweicht (0,21 % C), sich dagegen durch gleichmässige Verteilung des Kohlenstoffes auszeichnet.

Die interessanteste Aetzfigur stellt unzweifelhaft Fig. *G* dar – ein Längsschnitt durch die Sichel Nr. 1. Das gestreifte Muster lässt deutlich die Herstellungsweise des Stahles erkennen: Es wurden Eisenplatten von verschiedenem Kohlenstoffgehalt auf einander geschmiedet und — wie die Linien uns verraten – wurden diese Platten umgebogen und wieder zusammengeschweisst. Da nun die einzelnen Eisenschichten verschieden lange mit dem Kohlenfeuer in Berührung waren, dadurch mehr oder weniger Kohlenstoff aufnahmen und nach dem Schmieden plötzlich „gelöscht" wurden, so resultierte ein Produkt, das einerseits durch die Härtung sehr fest, andererseits aber infolge der Anwesenheit von weichem schmiedbarem Eisen so zähe geworden war, dass es auch beim stärksten

Hiebe nicht zersprang. – Wir haben es hier mit einem Damast zu tun, der typischen Zeichnung der Damaszenerklingen und erkennen an der noch heute wahrnehmbaren Elastizität der Sichel, dass sie – wenn wir ihr hohes Alter berücksichtigen – ein erstklassiges Produkt gewesen sein muss. Es wird ein in der Eisentechnik gut bewanderter Arbeiter gewesen sein, der diese Waffe geschmiedet hat.

Allerdings war Stahl in den Zeiten, aus denen unsere Sichel stammt, in den Mittelmeerländern bekannt; schon *Homer* erwähnt ihn wiederholt und schildert auch seine Herstellung, und *Hesiod* muss der Ansicht gewesen sein, dass Stahl von uraltersher bekannt war, da er schon in dem Zeitalter der Götter Gäa die Sense, mit der Kronos seinen Vater entmannte, aus Stahl verfertigen*) und Herakles einen stählernen Helm aufsetzen lässt. Wenn aber den Griechen die Stahlbereitung bekannt war, so darf man das von den Stämmen, deren Gräbern die Sichel entnommen ist, jedenfalls nicht behaupten. Unser Sichelmesser war zweifellos Importware und wird wohl von Schmieden stammen, deren Ruhm in jener Zeit weit über ihre Landesgrenzen reichte: den Etruskern, deren Erzeugnisse in halb Europa Absatz fanden.

Ob dasselbe von allen anderen Funden gesagt werden kann, erscheint nicht sicher genug, obwohl andererseits wider die Resultate unserer chemischen Untersuchungen nicht dagegen sprechen. Es gibt aber unserer An-

*) Hesiod Theogenie.

sicht nach heute noch zu wenig Analysen vorgeschichtlichen Eisens und vor allem keine Analysenresultate derjenigen Erzschichten aus Elba – woher die Etrusker ihr Eisen bezogen – die in prähistorischer Zeit ausgebeutet wurden, so dass den Schlussfolgerungen, die in dieser Hinsicht gezogen worden sind, wohl aus archäologischen Erwägungen eine Berechtigung nicht abzusprechen ist; was aber die Bestätigung anbelangt, die uns die chemischen Untersuchungen liefern können, so sprechen die bisher veröffentlichten Analysen albanischer Erze jedenfalls nicht gegen die Annahme, dass die Mehrzahl der von uns analysierten Eisenfunde aus etruskischem Erze hergestellt worden sind. Der Unterschied in der Zusammensetzung der einzelnen Erzadern kann nicht gross sein, da ja auch im Altertum die albaner Erze wegen ihrer Reinheit und leichten Verarbeitung berühmt waren, sich also bezüglich ihrer Beimengungen kaum von den in der Neuzeit geförderten Erzen werden unterschieden haben, zumal da die vorgeschichtlichen Erzlager in unmittelbarer Nähe der heutigen lagen. —

Die chemischen und physikalischen Untersuchungen des Eisens geben einigen Aufschluss über die Herstellungsweise unserer Eisenfunde. So beweisen die Schlackenstreifen sowie die aus den Abbildungen zu ersehende Unhomogenität des Metalles, dass das Eisen niemals in flüssigem Zustande gewesen sein kann. Man geht nicht fehl, wenn man mit *Braune* annimmt, dass es direkt aus phosphor- und schwefelfreiem Eisenschwamm hergestellt wurde. Nach längerem Erhitzen mit Holz-

kohlenfeuerung — daher die Verunreinigung durch Phosphor und Schwefel — wurde der reduzierte Eisenschwamm zusammengeschlagen und die entstandene Luppe in Rotglut geschmiedet. Hierbei muss ein Gebläse benutzt worden sein, da nur die Anwendung desselben eine teilweise so starke Aufnahme von Kohlenstoff durch das Eisen sowie die unmittelbaren Übergänge von reinem zu kohlenstoffreichem Eisen — wie sie die Aetzfiguren aufweisen — erklärlich macht. —

Wenn in der vorhergehenden Abhandlung der Versuch unternommen wurde, den Preis des Zinns in vorgeschichtlichen Zeiten annäherungsweise festzustellen, so erscheint eine solche Angabe beim Eisen unmöglich. Denn Zinn war für fast alle kontinentalen Länder Importartikel; die Zwischenhändler, die die Preise bestimmten, waren dieselben. Mit dem Eisen verhielt es sich anders. Fast ein jedes Volk besass eigene Bergwerke. War dies aber nicht der Fall, so war es leicht, von einem Nachbarstamm durch Austausch Eisen zu erhalten. So bezog Cypern zu Homers Zeiten sein Eisen vom griechischen Festlande, und tauschte dagegen sein heimisches Kupfer ein. — Auch war der Preis des Eisens je nach Zeit und Umständen grossen Schwankungen unterworfen. Beck berechnet das Preisverhältnis des Silbers zu dem des Eisens in Griechenland um die Mitte des achten Jahrhunderts v. Chr. wie 1200 : 1 und erklärt diese erstaunliche Billigkeit des Eisens mit der Häufigkeit seines Vorkommens auf dem Peloponnes einerseits und dem hohen Preise des Silbers andererseits.

Weit höher als rohes Eisen muss seine Verarbeitung bezahlt worden sein. Dies ist schon daraus zu ersehen, dass es oft von siegreichen Heereszügen hiess, dass sie ganze Dörfer von Schmieden heimbrachten. Wenn auch wahrscheinlich überall Schmiede anzutreffen waren, die die für Ackerbau und sonstige Gewerbe nötigen Eisengeräte anfertigten, so blieb die Stahlerzeugung doch eine Kunst, die dem Schmiede viel Mühe machte[1]), zumal da man von dem Einflusse des Kohlenstoffes auf das Metall noch keine Kenntnis hatte und man die Härtung dem Wasser zuschrieb. Wie unbrauchbar daher zuweilen die eisernen Geräte und Waffen der Vorzeit gewesen sein müssen, ersieht man aus der poetischen Schilderung Homers, wie eine – doch sicherlich aus gehärtetem Eisen dargestellte – Lanzenspitze, die den silbernen Gurt Agamemnons durchbohrte, sich wie Blei umbog.

Die Weichheit des Eisens erklärt es uns auch, weshalb man so oft in Gräbern der Hallstattzeit mehrfach umgebogene Eisenschwerter antrifft.

[1]) Interessant sind die Versuche, die zur Stahlgewinnung führten, in dem finnischen Epos Kalewala geschildert. vergl G. W. A. Kahlbaum Mythos und Naturwissenschaft Basel 1898.

Wenn der Verfasser in dem Bestreben, einen kleinen Beitrag zur chemischen Untersuchung vorgeschichtlicher Bronzen- und Eisenfunde zu liefern, sich zuweilen genötigt sah, den eigenen Boden der Chemie zu verlassen, um zu schwebenden archäologischen Streitfragen Stellung zu nehmen, so möge ihn das Interesse entschuldigen, das jeder, der das Gebiet der Archäologie streift, dem Studium der Urgeschichte abgewinnen muss. Ein Rückblick auf den heutigen Stand der Ärchäologie schien uns um so mehr geboten, da es galt, dort, wo diese Wissenschaft von den Resultaten der chemischen Untersuchungen noch keine Notiz genommen, von sich aus aber keinen Aufschluss zu geben vermag, eine Verbindung zwischen archäologischen und chemischen Untersuchungen zu schaffen.

CURRICULUM VITAE.

Am 29. April 1879 wurde ich Stanislaus Krzyżankiewicz als Sohn des Kaufmanns Josef Krzyżankiewicz und dessen Ehefrau geb. Szczygłowska zu Wronke Prov. Posen geboren. 1890 wurde ich in die Sexta des humanistischen Mariengymnasiums zu Posen aufgenommen, das ich als Unterprimaner 1900 verliess, um bis Ostern 1901 das Gymnasium in Strassburg W.-Pr. zu besuchen.

Im Sommersemester 1901 wurde ich an der Berliner Hochschule immatrikuliert und widmete mich dort ein Semester dem Studium der Chemie; nach einer Pause von mehreren Monaten bezog ich im Wintersemester 1902 die Universität Zürich, an der ich bis 1905 meine Studien fortsetzte. Im Wintersemester 1905/6 wandte ich mich nach Basel, wo ich das Verbandsexamen bestand und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Rupe meine Dissertation ausführte.

Während meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten:

in Berlin:

Marckwald, Krey, v. Liszt, Thiele, Wahrburg' Weinstein,

in Zürich:

Abeljanz, Bernet, Burckhardt, Grubenmann, Kleiner, Pfeiffer, Werner,

in Basel:

A. Hagenbach, Ed. Hagenbach-Bischoff, Kozak, Kreis, Müller, Nietzki, Rupe, Veillon.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu grossem Dank verpflichtet, namentlich aber Herrn Prof. Dr. H. Rupe, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand. Es sei Ihm auch an dieser Stelle für die Unterstützung und das mir stets erwiesene Wohlwollen mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Tafel I. stellt dar:

Fig. A. modernes Flusseisen.
„ B. Cistenrad Querschnttt.
„ C. Henkelring Querschnitt.
„ D. „ Längsschnitt.
„ E. Cistendraht Querschnitt.
„ F. „ Längsschnitt.

Tafel II. stellt dar:

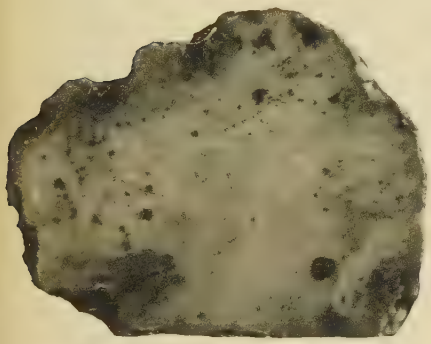
Fig. G. Stahlsichel Längsschnitt.
„ H. Armring Querschnitt.
„ I. „ Längsschnitt.
„ K. Nagel Querschnitt.
„ L. „ Längsschnitt.

Untersuchungen vorgeschichtlicher Eisenfunde. — St. Krzyzankiewicz.

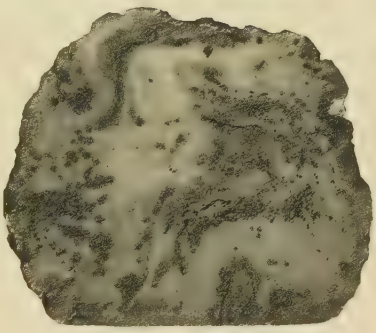
A

B

C



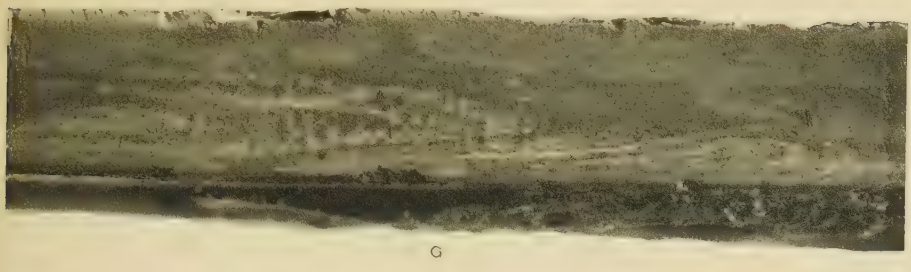
E



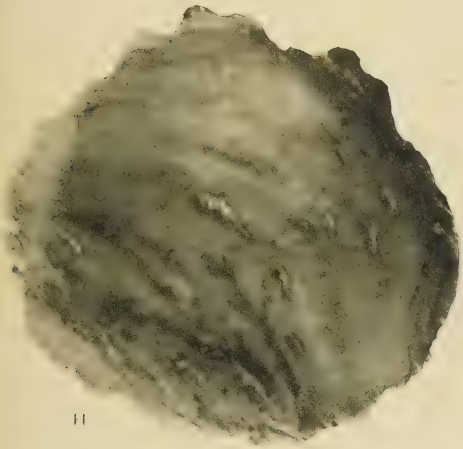
D

F

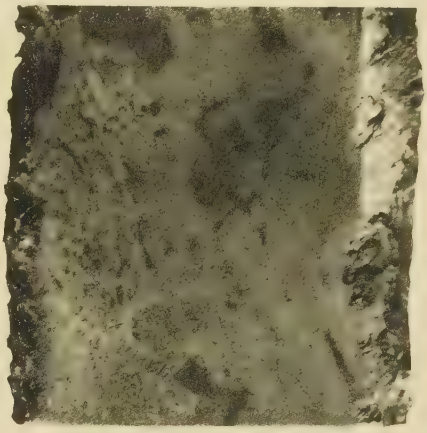
Lichtdruckanstalt Alfred Ditisheim, Nachf. v. H. Besson, Basel.



G



H



K

J

L

Lichtdruckanstalt Alfred Ditisheim, Nachf. v. H. Besson, Basel.